No. 17.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

GUSTAV WERTHER.

HUNDERT UND FÜNFTEN BANDES

ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Geschlossen am 17. October 1868.

Inhalt des ersten Heftes.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND FÜNFTER BAND.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und fünften Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Analyse des Meteorits von Pultusk.

Von

G. Werther.

Am 30. Januar d. J. ging am Horizont von Königsberg ein sehr glänzendes Meteor vorüber, welches in der Nähe von Pultusk zur Erde fiel und dabei in eine grosse Anzahl Bruchstücke zerplatzte. Das Nähere darüber findet sich in Heis' Wochenschrift f. Astron., Meteor. u. Geogr. 1868, No. 9, 12, 15.

Von diesen Bruchstücken sind bisher drei in meine Hände gelangt, von denen ich das spec. Gew. bestimmte und aus zweien das Material zur chemischen Analyse entlehnte. No. I wog 9,262 Grm., No. II 7,757 Grm. und No. III 51,282 Grm.

Das eine davon war fast ganz mit einer schwarzen geflossenen Rinde umgeben, in welcher hier und da einzelne lebhaft metallglänzende weisse Punkte oder Streifen hervorleuchteten. Die anderen waren nur theilweis von der schwarzen Rinde überzogen, deren Dicke vielleicht $^1/_{10}$ Mm. betrug. Auf dem frischen Bruch zeigten sich alle drei als ein lichtgraues theils mehr, theils weniger feinkörniges Gestein, durchsprengt mit einer Menge sehr kleiner lebhaft metallisch glänzender Punkte von weisser und hellgelber Farbe, ausserdem von unregelmässigen braungelben Flecken eines matten, anscheinend verwitternden Minerals. Eines der drei Stücke hatte in der Nähe seiner Rinde lange grauweiss metallglänzende Fasern eingelagert, die aber nicht als zusammenhängende Metallfäden auszusondern waren, sondern beim Zerreiben im Mörser zu feinen Körnern zerfielen.

Der fragliche Meteorit gehört also zur Classe der aus Silicaten und Meteoreisen gemischten. Er ist nicht schwer zu pulvern, aber zu ganz feinem Pulver lässt er sich nicht zer-

reiben, weil die metallischen Partikeln dem widerstreben. Ein Theil des Pulvers folgt dem Magnet.

Von jedem der drei erwähnten Stücke habe ich das spec. Gew. in ausgekochtem Wasser bestimmt und bei 22,4° C. besassen

Stück	I	das spec. Gew.	= 3,792	Mittel 3,719.
„	II	„ „ „	= 3,680	
„	III	„ „ „	= 3,687	

Kalte Salzsäure greift den Meteorit an und kochende scheidet ihn leicht in einen löslichen und unlöslichen Theil, wobei starke Entwickelung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und gegen das Ende Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure stattfindet. Der unangegriffene Antheil besteht aus einem Gemenge vieler grauer und weniger schwarzer Partikeln.

Was die qualitative Mischung anlangt, so unterscheidet sich der Meteorit von Pultusk nicht von den meisten seiner Art: er enthält nickelhaltiges Eisen, in welchem nur bei einer Probe Spuren von Kupfer und Kobalt, kein Zinn gefunden wurde, drei andere Versuche liessen nichts von diesen Beimengungen erkennen. Er enthält ausserdem Schwefeleisen und Chromeisen, aber keinen Schreibersit, wenigstens vermochte ich trotz sorgfältigster Prüfung keinen Gehalt an Phosphor nachzuweisen. Er ist daher ein Gemenge von

Nickeleisen,
Schwefeleisen,
Chromeisen,
Silicaten zweierlei Art.

Das Schwefeleisen ist keinenfalls Schwefelkies, ob es aber Monosulfuret oder Pyrrhotin sei, wage ich nicht zu bestimmen; ich habe es bei der Rechnung als Monosulfuret angesehen, denn ich war nicht im Stande, in dem von der Behandlung mit Salzsäure verbleibenden Rückstand noch einen Gehalt an Schwefel nachzuweisen. Freilich waren die zu analytischem Verbrauch zur Verfügung stehenden Mengen von dem Meteorit überhaupt nicht bedeutend.

Ausser den genannten Bestandtheilen muss eine geringe Menge einer kohlehaltigen Substanz anwesend sein, denn als

die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure mit farbloser Natronlösung ausgekocht wurde, färbte sich letztere gelbbraun und die nochmals ausgefällte Kieselerde ebenfalls, letztere wurde aber beim Glühen völlig weiss. Dass nicht Schwefelgehalt die Ursache dieser Färbung war, lehrte eine besondere Prüfung der Natronlösung auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali (mit Nitroprussidnatrium).

Die Versuche, aus dem gepulverten Stein das Magnetische zu isoliren, misslangen. Denn einerseits folgte dem Magnet ausser dem Nickeleisen und Schwefeleisen auch etwas Silicat, andererseits blieb ein Theil Schwefeleisen bei dem Unmagnetischen. Der vom Magnet ausgezogene Theil schwankte zwischen 22 und 26 p.C.

Das Verfahren der einzelnen analytischen Operationen habe ich in den Schriften der physik.-ökon. Gesellschaft zu Königsberg 1868, p. 34 genauer beschrieben und gebe hier nur das Resultat derselben.

Die Bauschanalyse ergab folgende procentige Zusammensetzung

Kieselsäure . . .	36,25	
Eisen	31,07	(manganhaltig)
Nickel	1,69	
Magnesia	23,47	
Kalkerde	2,61	
Thonerde	1,22	
Natron	0,60	
Chromeisen . . .	1,30	
Schwefel	1,77	
	100,18	
Dazu	1,92	Sauerstoff für das angenommene Eisenoxydul (s. unten)
	102,10	

Spuren Kupfer, Kobalt und Kali.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab sich für

A. durch Salzsäure Zersetzbares 57,84, davon { 4,86 Schwefeleisen FeS, 21,08 Nickeleisen, 31,90 Olivin,

B. durch Salzsäure Unzersetzliches 42,16, davon { 1,30 Chromeisen, 40,86 Silicat.

Diese Bestandtheile vertheilen sich in folgender Weise:

A.	19,39 Eisen 1,69 Nickel	21,08	Nickeleisen (manganhaltig)			
		4,86	Schwefeleisen,			
		12,93	Kieselsäure mit			6,716 Sauerstoff
		14,15	Magnesia	„	5,66	6,77 „
		0,65	Kalk	„	0,18	
		4,17	Eisenoxydul	„	0,93	
		Spur	Thonerde.			
		1,30	Chromeisen,			
B.		24,00	Kieselsäure mit			12,45 Sauerstoff
		4,45	Eisenoxydul	„	0,99	6,08 „
		1,12	Thonerde	„	0,52	
		2,06	Kalkerde	„	0,67	
		9,32	Magnesia	„	3,75	
		0,60	Natron	„	0,15	

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Atomgewichte sind

Si	14,8
Fe	28
Ni	29
Mg	12
Na	23
Al	13,63
Ca	20

Wenn man die von Rammelsberg zusammengestellten Analysen von Meteoriten durchmustert, so findet man, dass der von Pultusk in der Nähe derer von Borkut (Ungarn), Klein Wenden (bei Nordhausen) und Blansko (Mähren) steht, denn es enthalten die Steine von

	Borkut	Pultusk	Kl. Wenden	Blansko
Nickeleisen . .	21,07	21,08	22,90	20,13
Schwefeleisen . .	3,16	4,86	5,61	2,97
Chromeisen . .	0,63	1,30	1,04	0,63
Silicate	75,14	73,45	70,45	76,27

In Bezug auf die procentige Zusammensetzung des in ihm enthaltenen Nickeleisens hat der Pultusker Meteorit am meisten Aehnlichkeit mit denen von Bremervörde, Ohaba, Mezö-Madaras; es enthalten nämlich die Steine von

	Pultusk	Bremervörde	Ohaba	Mezö-Madaras
Eisen . . .	91,99	91,96	92,24	92,35
Nickel . . .	8,01	8,04	7,76	7,40
Kobalt . . .	Spur	Spur	—	0,25
Kupfer . . .	Spur	—	—	—

Die Classification der beiden Silicate kann man wohl nach denselben Principien wie Rammelsberg (Handbuch der Mineralchemie p. 929) vornehmen. Für das Silicat des Theils A bleibt keine andere Annahme als die des Olivins, denn die kleinen Mengen Kalk und Thonerde stammen wohl aus einem Antheil des unzersetzten Silicats. Da nun das ganze Nickeleisen in die salzsaure Lösung gegangen und der Sauerstoff der vorhandenen Magnesia für die Proportion $\dot{R}_2\ddot{S}i$ nicht ausreicht, so war wohl die Annahme gestattet, dass ein Theil Eisenoxydul die fehlende Magnesia ersetzt. Die Menge des dazu erforderlichen $\dot{F}e$ betrug 4,17.

Da im Silicat B das Sauerstoffverhältniss der Basen zu dem der Säure nahezu 1 : 2 ist, so mag man auch hierin Rammelsberg's Ansicht theilen, dass es ein Gemisch von Labrador und Augit sei. Man könnte aber auch das Mineral mit Daubrée für Chladnit halten (wegen seines ungewöhnlich grossen Magnesiagehalts) unter der Voraussetzung, dass Eisenoxydul auch hier vicariirend für Magnesia eintritt. Nur steht dieser Annahme der nicht ganz unbedeutende Natrongehalt entgegen.

Als ich die analytischen Versuche mit dem Meteorit von Pultusk beendet hatte, erhielt ich durch die Güte des Herrn Rectors der Universität Warschau ein ansehnliches Stück dieses Meteorsteins und zugleich eine Abhandlung betitelt: notice sur la météorite tombée le 30. Janv. 1868 aux environs de la ville de Pultusk. Publiée par la haute Ecole de Varsovie. In der letzteren befindet sich unter anderem auch das Resultat einer chemischen Analyse des Herrn Prof. Wawnikiewicz, welches folgende Zusammensetzung angiebt

Magnetische Theile	24,790
Schwefeleisen	5,296
Chromeisen	1,055
Silicate (in Salzsäure löslich)	32,374
Silicate (in Salzsäure unlöslich)	36,485

Die magnetischen Theile sind nach der Beschreibung des Warschauer Gelehrten als compacte politurfähige Masse vorhanden gewesen, der er folgende Zusammensetzung (an 5 Grm. ermittelt) zutheilt

Eisen mit Spuren Kupfer und Phosphor	95,54
Nickel mit Spuren Kobalt	4,41

Die Abweichungen dieser Angaben von den meinigen sind im Ganzen nicht sehr erheblich und treffen am meisten den Metallbestandtheil, den ich, wie oben angeführt, nicht durch den Magnet zu isoliren vermochte. Eine Analyse der beiden Silicate scheint Herr Wawnikiewicz nicht angestellt zu haben.

Schliesslich verfehle ich nicht, Sr. Magnificenz dem Herrn Rector der Universität Warschau hierdurch öffentlich meinen Dank für seine Sendung auszusprechen, da diese mir das Material zu weiteren genaueren Analysen und Ausfüllung der Lücken meiner ersten Beobachtungen gewährt.

II.

Ueber die Meteoriten.

Daubrée hat in der Adresse an die Jahresversammlung der geologischen Gesellschaft 1867 einige Resultate über synthetische Versuche betreffend die Meteorite mitgetheilt.

Er suchte zunächst Meteoreisen nachzuahmen, namentlich solches, welches die Widmannstätt'schen Figuren gut zeigt. Diess gelang nicht durch blosses Schmelzen des Meteorit von Caille (Var) in einem Thontiegel, auch nicht durch Schmelzen von weichem Eisen mit etwas Nickel, Einfachschwefeleisen und Silicium, obwohl das Product sehr krystallinisch war. Als aber zu dem weichen Eisen 2—5—10 p.C. Phosphoreisen und zugleich etwas Nickel gefügt und mit etwa 2 Kilogrm. operirt wurde, zeigte der anpolirte Klumpen beim Aetzen mitten in regelmässigen dendritischen Mustern Linien eines glänzenden Minerals in netzförmiger Gestalt.

Darnach wurden die steinigen Meteoriten nachgeahmt, indem der Vf. gewisse Gesteine, wie Peridot, Lherzolith, Hypersthen, Basalt und Melaphyr einschmolz. Hierbei resultirten Proben von Eisen, die in Bezug auf Zusammensetzung und Gefüge manchen Meteoriten überaus ähnlich waren;

namentlich gilt diess für das aus dem Lherzolith von Prades (Ostpyrenäen) erhaltenem Metall. Diese künstlichen Meteoreisen enthielten, wie die natürlichen, Nickel, Chrom und Phosphoreisen, letzteres in langen Nadeln.

Das Product vom Umschmelzen von etwa 30 erdigen Meteorsteinen war in der Regel durchaus krystallinisch und zeigte gewöhnlich metallische Körnchen, zerstreut in einem Gemisch von Peridot ($\dot{M}g_2\ddot{S}i$) und Enstatit ($\dot{M}g\ddot{S}i$), von denen ersterer meist an der Oberfläche eine dünne krystallinische Haut, letzterer im Innern lange nadelförmige Krystalle bildete. Dagegen lieferten die Meteorite von Juvenas, Jonzac und Stannern beim Umschmelzen nur eine glasige Masse. — Peridot aus dem Basalt von Langeal und Lherzolith von Vicdessos und Prades gaben krystallinische Schmelzen von der Structur des ursprünglichen Gesteins.

Wurden solche Gesteine bei Anwesenheit reducirender Substanzen geschmolzen, so sonderte sich das Eisen, welches anderenfalls im Silicat gebunden blieb, in Körnern verschiedener Grösse aus, die durch den Magnet ausziehbar waren und stets Nickel enthielten. — Wasserstoff brachte in der Rothgluth eine ähnliche Wirkung hervor.

Wenn umgekehrt Kiesel-Eisen in einem Magnesiatiegel durch das Gasgebläse erhitzt wurde, oxydirte sich das Eisen partiell und man erhielt ein Gemenge von Peridot und Eisen, welches den Meteoriten sehr ähnlich war. Ebenso, wenn ein Gemisch von Kieselerde, Magnesia, Nickel-, Phosphor- und Schwefel-Eisen erhitzt wurde; dann fand sich das von Berzelius beschriebene Eisen- Nickel- und Magnesium-Phosphuret.

Aus seinen Versuchen schliesst der Vf., dass viele Meteoriten aus dem metallischen in den theilweis oxydirten Zustand übergegangen sind, entsprechend dem letzten Versuch, da man Reduction aus dem Silicat durch Kohle nicht wohl annehmen könne. Nur diejenigen Meteoriten, die Pyropen und Anorthit enthalten, müssen auf andere Art entstanden sein.

III.

Neues Meteoreisen von Mexiko.

Lawr. Smith theilt die Analyse eines Meteoreisens mit, über dessen Abstammung er von Dr. J. Leidy folgende Notiz erhielt: „Vor einiger Zeit übertrug die Amer. Phil. Society ihre naturwissenschaftliche Sammlung an die Akad. of Natural Sciences. Unter den Mineralien befand sich eine Abtheilung mexikanischer, die Herr Poinsett gesammelt hatte und neben reichen Silbererzen auch das in Rede stehende Meteoreisen, signirt native silver, Mexico, enthielt. Es schien ein unversehrter Meteorit zu sein, 2 Zoll lang, $1\frac{1}{2}$ breit, $1\frac{1}{2}$ hoch (in der Mitte) und flacht sich nach jedem Ende unregelmässig ab. Gewicht 3600 Grains. Die abgeschnittene Fläche ist hexagonal, zeigt krystallinisches Gefüge ohne Anwendung von Säure.

Die Structur ist höchst krystallinisch, indem sich Blätter von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke unter einander kreuzen. Mit Säuren entwickeln sich ausgezeichnete Widmannstätt'sche Figuren. Spec. Gew. 7,72. Zusammensetzung

Eisen	91,103
Nickel	7,557
Kobalt	0,763
Phosphor	0,020
Schwefel, Kupfer . .	Spuren

Möglicher Weise ist diess anscheinend complete Stück doch nur ein Theil von der jüngst vom Gen. Bazaine nach Frankreich geschickten grossen Meteormasse. Denn wenn losgelöste Stücke von krystallinischem Eisen lange Zeit liegen bleiben, so nehmen sie das Ansehen vollständiger Individuen an.

(Sill. Amer. Journ. 45, No. 133.)

IV.

Ueber einige neue Manganverbindungen.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. 65, p. 107.)

Fluormanganige Säure, $MnFl_2$. — Dieser Körper bildet sich 1) bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chlormanganäther. Die grüne Flüssigkeit wird in ihrem unteren wasserhaltigen Theile von der gebildeten fluormanganigen Säure braun gefärbt.

2) Wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd einwirkt. Letzteres löst sich darin langsam auf, ohne jedoch die angewendete Säure vollständig zu neutralisiren. Dieser Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verdeckt aber die Reactionen der neugebildeten Fluorverbindung durchaus nicht. Die Eigenschaften derselben sind die der Superchloride; sie entfärbt Indigosolution und wird von Eisenvitriol entfärbt. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen braun wird. Brucin wird durch dieselbe geröthet; mit Anilin, Naphtylamin etc. giebt sie Färbungen.

Sie verkohlt zum Theil die Phenylsäure, indem sie dieselbe in eine braune harzige Masse umwandelt, welche Dichroismus zeigt und die durch unterchlorigsaures Natron grün gefärbt wird.

Bei Gegenwart von Glykose, Gummi und anderen Kohlehydraten hält sich die Fluorverbindung unverändert. In Alkohol ist sie löslich, mit Aether aber verbindet sie sich nur bei Abwesenheit von Wasser. Durch viel Wasser wird die fluormanganige Säure zersetzt. Freies oder kohlensaures Alkali begünstigen diese Reaction. Ebenso wird sie durch die Chlorverbindungen der Alkalimetalle zerlegt. Unter allen diesen Umständen bildet sich Mangansuperoxyd, das in der feinen Zertheilung die Flüssigkeit braun färbt. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit könnte man glauben, dass das Mangansuperoxyd nur in der Fluorwasserstoffsäure gelöst sei; die folgen-

den Thatsachen beweisen aber, dass es sich hier um eine chemische Verbindung handelt.

Fluormanganigsaure Salze. — Beim Vermischen der oben genannten Flüssigkeit mit Fluorkalium erhält man einen rosenrothen Niederschlag von constanter chemischer Zusammensetzung, der bei 100° getrocknet aus gleichen Aequivalenten der Fluosäure und Fluobase zusammengesetzt ist.

Mit Fluorammonium erhält man analoge Resultate, nur ist das hierbei entstehende Product löslicher. Mit Fluornatrium entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol ein Niederschlag.

Die Haloidsalze, die man auf diese Weise erhält, haben dieselben Eigenschaften wie die fluormanganige Säure; durch viel Wasser werden sie zersetzt. In syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf und verhalten sich wie Oxydationsmittel.

Sie alle zersetzen sich in der Wärme, jedoch kann man dieselben in einer wässerigen Lösung der Fluoralkalimetalle bis zum Sieden der letzteren ohne Zersetzung erhitzen. Beim Erhitzen giebt das Ammoniaksalz einen Rückstand von Oxyd und Fluorid; das Kalisalz schmilzt und verliert fluormanganige Säure. Nach längerem Schmelzen erhielt ich ein basisches Fluosalz von der Formel

$$MnFl_2 + 4KFl.$$

Dasselbe erhält man auch, wenn man Mangansuperoxyd mit Fluorkalium schmilzt.

Das Fluormanganfluorkalium wird beim Schmelzen blau, nimmt jedoch beim Erkalten wieder die rothe Farbe an. Schmilzt man es aber mit Chlorcalcium, so behält es die blaue Farbe.

Das Fluormanganfluornatrium schmilzt schwer und verliert dann für immer seine rosenrothe Farbe.

Auch mit den schweren Metallen verbindet sich die fluormanganige Säure. Die Bleiverbindung ist ein rosafarbener Niederschlag, der sich bei Gegenwart von viel Wasser bräunt. In einer concentrirten Lösung von Fluorkalium ist derselbe löslich. Die Verbindung bildet sich, wenn man fluorman-

ganige Säure mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt.

Mit organischen Basen giebt die fluormanganige Säure ähnliche Verbindungen, wenn dieselben nicht, wie z. B. Anilin und Naphtylamin, verändert werden.

Ich erhielt eine Verbindung der fluormanganigen Säure mit Gummi als einen rosenrothen Niederschlag, ferner die Verbindung mit Trimethylamin, welche sich ähnlich verhielt.

Im Allgemeinen scheint die Affinität zwischen der Säure und den organischen Basen keine sehr ausgeprägte zu sein. So geben Caffeïn und Strychnin keine zufriedenstellenden Resultate.

Oxyfluormanganigsaure Salze. — Wenn man zu einer siedenden Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium tropfenweis Mangansuperchlorid fügt, so scheidet sich ein rosafarbenes Pulver ab, was im Allgemeinen die Eigenschaften mit den obengenannten Verbindungen theilt. Die Analyse jedoch zeigt, dass in dieser Verbindung 1 Aeq. Fluor durch Sauerstoff vertreten ist, so dass die Verbindung nach der Formel

$$Mn(OFl)$$

zusammengesetzt ist und dem entsprechend den Namen Oxyfluormanganige Säure erhalten muss.

Um die Aetherverbindungen darzustellen, löst man die trockene Kaliumverbindung in wasserfreiem, mit Fluorsilicium gesättigten Aether auf. Beim Umrühren wird die Flüssigkeit braun, mit einem Stich ins Violette. Eine kleine Menge Wasser zerstört die Farbe, indem es die Säure aufnimmt. Durch überschüssiges Wasser werden sie zersetzt; in syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf. Ueberhaupt sind die Eigenschaften der Aetherverbindungen genau so wie die der vorherbeschriebenen Körper.

Mangansesquifluorverbindungen und Mangansesquioxyfluorverbindungen. Diese Verbindungen zeigen ähnlich wie die entsprechenden Chlor-, Jod- und Bromverbindungen entschieden saure Eigenschaften und bilden mit den Fluobasen ähnliche Verbindungen wie die oben genannten Verbindungen. Die Eigenschaften sind nahe dieselben und sie lassen sich daher nur durch die Analyse von einander unterscheiden.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	$MnFl_2KFl$		$MnFlOKFl$		$Mn_2Fl_2O + 2KFl$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Fl	46,15	46,27	33,75	33,19	35,02	35,04
Mn	22,26	22,9	24,44	24,32	25,34	25,23
K	31,58	29,90	34,66	—	35,94	36,54
O	—	—	—	—	3,68	—

Dieselben Verbindungen erhält man auch, wenn man übermangansaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich unter Entweichen von Ozon und Abscheidung des rosenfarbigen Niederschlags.

V.

Die Cyanverbindungen des Mangans.

Die Untersuchungen, welche J. H. Eaton und R. Fittig darüber angestellt haben, weichen nicht wenig in manchen Stücken von den bisherigen Angaben ab und zeigen, dass das Mangan in der Bildung von Doppelcyanüren sich ganz analog dem Eisen verhalte, nur sind die Mangandoppelcyanide sehr leicht zersetzlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 157).

Kalium-Mangancyanür, $KCy + MnCy_2$. Von den bis jetzt bekannten Angaben über das Verhalten der Manganoxydulsalze zu Cyankalium (Haidlen-Fresenius, Rammelsberg, Gmelin, Balard) weichen die Erfahrungen der Vff. ab. Sie fügten zu wässeriger Cyankaliumlösung (nach Liebig bereitet) eine mässig concentrirte von essigsaurem Mangan und erhielten einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Umschütteln löste, wenn die Cyankaliumlösung concentrirt war. Setzt man weiter Mangansalz zu, so entsteht nachher ein grüner Niederschlag, der sich nicht wieder löst. Dieser ist, sogleich aufs Filter gebracht und mit ausgekochtem Wasser gewaschen, luftbeständig, man kann ihn über Vitriolöl, auch bei 100° trocknen und er hat dann die obige Formel. Lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, wo er entstand, so färbt er sich allmählich braun.

In überschüssigem Cyankalium löst sich diese grüne Ver-

bindung leicht mit gelber Farbe und bei Zusatz von Alkohol scheiden sich blaue glänzende Krystallblättchen aus, die man nicht aus Wasser, wohl aber aus wenig Cyankaliumlösung umkrystallisiren und in prächtigen tiefblauen durchsichtigen isolirten quadratischen Tafeln gewinnen kann. Am reichlichsten erhält man das Salz durch Eintragen festen Cyankaliums in concentrirte Manganacetatlösung und zeitweiliges Hinzufügen einiger Tropfen Wassers.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches es sehr schnell an der Luft und im Exsiccator abgiebt und dann grauviolett wird. Es besteht frisch aus $MnCy_2.(KCy)_4 + 3H_2\Theta$ und entspricht also genau dem Blutlaugensalz $4KCy + FeCy_2 + 3H_2\Theta$.

Die blauen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser leicht zu einer fast farblosen klaren Flüssigkeit, die bald nachher trübe wird und einen grünen Niederschlag des vorigen Salzes aussondert. Es zerlegt sich also $4KCy + MnCy_2$ in $3KCy$ und $MnCy_2 + KCy$ d. h. ebenso wie das gelbe Blutlaugensalz durch Schwefelsäure bei der Blausäurebereitung. Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyanürkalium sogleich unter Abscheidung von Manganoxydhydrat, bei Gegenwart von Cyankalium nur langsam. — Das trockene Salz wird bei 100° nicht verändert, bei 200° in eine braune Masse verwandelt.

Die frische wässerige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die meist leicht veränderlich sind. Salzsäure fällt aus der frischen Lösung des blauen Salzes einen schmutzigweissen Niederschlag, Schwefelalkalien schlagen nach einiger Zeit Schwefelmangan nieder.

Kalium-Mangancyanid, $3KCy + MnCy_3$, scheidet sich aus der wässerigen cyankaliumhaltigen Lösung der an der Luft gelegenen blauen Krystalle (s. oben) in grossen granatrothen Prismen aus von der Zusammensetzung, wie Rammelsberg sie fand. Es ist dem rothen Blutlaugensalz isomorph und entsteht ebenso wie dieses, nur reicht beim blauen Mangansalz schon der oxydirende Einfluss der Luft hin, während das gelbe Blutlaugensalz kräftigerer Oxydationsmittel bedarf. Die momentane Umwandlung des blauen Mangancyanür-Kaliums in braunes Cyanid-Kalium durch kochendes Wasser beruht wahrscheinlich auf Wasserzersetzung.

Natrium-Mangancyanür bildet sich auf ganz analoge Art wie das Kaliumsalz. Die aus concentrirter Lösung anschiessenden Krystalle sind durchsichtige amethystrothe grosse Oktaëder, $4NaCy + MnCy_2 + 8H_2O$, die noch rascher als das Kaliumsalz verwittern, violblau werden und sich zu Wasser ebenso wie letzteres verhalten.

Natrium-Mangancyanid, ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, krystallisirt entweder in Oktaëdern, die in durchfallendem Licht blassviolett sind oder in rothen Prismen. Beide Formen involviren einen verschiedenen Wassergehalt, verwittern aber gleichmässig schnell. Wahrscheinlich enthält das oktaëdrische Salz $4H_2O$, das rothe $2H_2O$, das wasserfreie besteht aus $3NaCy + MnCy_3$.

Ammonium-Mangancyanür. Setzt man zu Cyanammonium (aus Blausäure und Ammoniak bereitet) essigsaures Mangan, so fällt zuerst ein weisser krystallinischer Niederschlag, im Umschütteln löslich, dann weiterhin ein grüner, $NH_4Cy + MnCy_2$, der im Exsiccator, aber nicht bei 100° beständig ist, und in Cyanammon sich zu gelber Flüssigkeit löst, aus der jedoch keine dem gelben Blutlaugensalz analoge Verbindung zu gewinnen war. Beim Verdampfen zersetzt sich das Salz so, dass schliesslich kaum noch Mangan in Lösung bleibt.

Baryum-Mangancyanür scheidet sich in kleinen blauen Krystallgruppen ab, die Wasser enthalten und dasselbe im Exsiccator oder bei 100° rasch verlieren, in kaltem Wasser sich lösen und nur langsam dadurch sich zersetzen. Formel des bei 100° getrockneten Salzes $2BaCy + MnCy_2$.

Baryum-Mangancyanid entsteht, wenn das vorige Salz lange in der Mutterlauge verweilt. Die gelbe Lösung scheidet verdampft eine rothe Masse ab und diese löst sich grossentheils wieder in Wasser, um bei freiwilligem Verdunsten eine hellrothe Krystallmasse zu geben. Das im Exsiccator getrocknete Salz hat die Formel $3(BaCy_2) + 2(MnCy_3)$.

Calcium-Mangancyanür, durch Alkohol ausgefällt, ist ein krystallinischer blauer Niederschlag, $2(CaCy_2) + MnCy_2$, von demselben Verhalten wie das entsprechende Baryumsalz. Beim Verdunsten in überschüssiger Cyancalciumlösung in

kohlensäurefreier Luft geht es in *Cyanidsalz*, 3(€aCy$_2$) + 2(MnCy$_3$), über, welches als hellrothe krystallinische Masse erhalten wird.

VI.

Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 65, p. 465 et 507.)

I. Styrolen, $C_{16}H_8$.

Das Styrolen, das Naphtalinhydrür und das Benzol sind dem Acetylen polymere Kohlenwasserstoffe, welche aus letzterem auch durch directe Umwandlung erhalten werden können. Da nun der Steinkohlentheer bekanntlich Benzol enthält, so vermuthete ich auch Styrolen in demselben. Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Um das Styrolen zu gewinnen, muss man die rohen Steinkohlentheeröle verarbeiten, bevor sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt worden sind. Man wandelt das Styrolen in Metastyrolen um und regenerirt es daraus wieder durch Hitze *). Ich erhielt auf diese Weise das reine Styrolen mit allen charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche diesen Kohlenwasserstoff auszeichnen.

II. Cymen, $C_{20}H_{14}$.

Die Bildung des Styrolen lässt sich von der polymeren Condensation des Acetylen ableiten oder einfacher durch die wechselseitige Einwirkung des freien Benzols und Acetylens, bei welcher sich zuerst Styrolen bildet, hierauf durch eine Reihe von Zersetzungen das Naphtalin und Anthracen. Die Bildung der Homologen des Benzol: des Toluen, Xylen und Cumolen in dem Steinkohlentheer ist nach ähnlicher Theorie zu erklären wie die Einwirkung des Benzol im statu nascendi

---

*) Genauere Angaben hierüber finden sich Ann. de Chimie et de Physique. 4. serie. t. 12, octobre 1867.

auf nascirendes Formen bei der trockenen Destillation. Dieselbe Theorie deutet ausserdem noch auf das Cymen oder Tetramethylbenzol.

Bis vor Kurzem war die Anwesenheit des Cymen in dem Steinkohlentheer ohne Zweifel, man hatte dem mit diesen Namen bezeichneten Körper einen bei 170° liegenden Siedepunkt gegeben. Neuerdings ist durch eine Reihe von Untersuchungen von Beilstein und Koegler nachgewiesen worden, dass der bei ungefähr 166° siedende Kohlenwasserstoff aus den Steinkohlentheerölen identisch mit dem Cumolen, $C_{18}H_{12}$, ist. Einen anderen Kohlenwasserstoff aus derselben Reihe mit höherem Aequivalent konnten sie nicht gewinnen.

Dennoch ist in dem Steinkohlentheer wirklich Cymen vorhanden. Man kann es erhalten, wenn man fractionirte Destillation mit Fällung durch Pikrinsäure verbindet, durch welche letztere das beigemengte Naphtalin entfernt wird. Es ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. die gewöhnlichen Zersetzungen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zeigt. Um seine Constitution festzustellen, wendete ich die von mir beschriebene Reductionsmethode an *). Ich erhitzte Cymen mit 80 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Hierdurch verwandelte es sich fast gänzlich in Decylenhydrür, $C_{20}H_{22}$, das zwischen 155 und 160° siedet,

$$C_{20}H_{14} + 4H_2 = C_{20}H_{22}.$$

Durch diese Umwandlung unterscheidet sich das Tetramethylbenzol von den metameren Kohlenwasserstoffen wie Aethylxylen, Propyltoluen u. s. w., welche nur theilweise in Decylenhydrür umgewandelt werden würden, da sich ein anderer Theil zersetzt und gesättigte Hydrüre erzeugt, welche den beiden erzeugenden Kohlenwasserstoffen entsprechen.

III. Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$.

Es finden sich in der That im Steinkohlentheer Kohlenwasserstoffe, welche theils durch wechselseitige Einwirkung, theils durch Wirkung auf den Wasserstoff entstanden sind, wie sich voraussehen liess, so die Derivate von den unge-

*) Dies. Journ. **104**, 103.

sättigten Kohlenwasserstoffen (carbures incomplets) wie Naphtalin, Acenaphten und Anthracen.

Wenn man Naphtalin der Einwirkung wasserstoffabgebender Agentien und speciell der Jodwasserstoffsäure oder auch der successiven Behandlung mit Kalium und Wasser aussetzt, so wandelt es sich in das Hydrür, $C_{20}H_{10}$, um,

$$C_{20}H_8 + H_2 = C_{20}H_{10}.$$

Es liess sich also die Existenz dieses Hydrürs im Steinkohlentheer voraussehen, überdiess auch insofern, als dieses Hydrür ein polymerer Körper des Acetylen ist.

Man kann das Naphtalinhydrür auch daraus gewinnen, auf dieselbe Weise wie das Cymen, nur dass man die schweren Oele in Arbeit nimmt. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei ungefähr 250°, besitzt einen starken unangenehmen Geruch, löst sich in rauchender Salpetersäure, in rauchender und selbst in gewöhnlicher Schwefelsäure. Durch Brom wird es angegriffen, dagegen wird eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure nicht davon gefällt u. s. w.

Es besitzt eine höchst charakteristische Eigenschaft, es wird nämlich beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre bis zur Rothgluth das Naphtalin daraus regenerirt.

Meine Versuche führten mich überdiess zu der Annahme, dass in den schweren Steinkohlentheerölen noch ein anderes flüssiges Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{12}$, existirt, was dem Naphtalinperchlorür entspricht. Auch finden sich darin ein Acenaphtenhydrür, $C_{24}H_{12}$, eine bei ungefähr 260° siedende Flüssigkeit und ein Anthracenhydrür, $C_{28}H_{14}$, eine Flüssigkeit bei ungefähr 285° siedend u. s. w.

IV. Fluoren.

Das Fluoren ist ein neuer krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, der sich beim Rectificiren der schweren Steinkohlentheeröle abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten. Das Fluoren schmilzt bei 113° und siedet bei 305°. Hierdurch unterscheidet es sich von allen bekannten Kohlenwasserstoffen. Es löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Alkohol. Die Analysen gaben 93,5 bis 94 p.C. Kohlenstoff und 6,5 bis 6,2 p.C. Wasserstoff, also fast

dieselben Zahlen wie die Mehrzahl der pyrogenen Kohlenwasserstoffe. Ich wage daher nicht eine Formel für das Fluoren aufzustellen.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und Kalium wirken auf ähnliche Weise auf dasselbe wie auf die übrigen pyrogenen festen Kohlenwasserstoffe. Die Lösung in Schwefelsäure ist fast ungefärbt wenn die Säure rein ist. Dagegen färbt die geringste Spur einer salpetrigsauren Verbindung die Lösung grün und mehr davon violett. Ich habe mich überzeugt, dass die grünen, blauen und violetten Farben, welche die schwefelsauren Lösungen verschiedener pyrogener Kohlenwasserstoffe zeigen, von der Gegenwart einer Spur salpetrigsaurer Verbindungen abhängen.

Das Fluoren bildet mit Pikrinsäure eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich in Steinkohlentheeröl leicht löst, durch Alkohol aber zersetzt wird. Mit dem neuen Reagens von Fritzsche*) bildet das Fluoren rhomboidale gelbe Blättchen, welche einen Stich ins Bräunliche zeigen. Sie sind jedoch kastanienfarben, wenn man sie an den Kanten unter dem Mikroskop betrachtet.

Das Fluoren bildet sich bei der Zersetzung des Reten durch Hitze neben Anthracen und bei einigen anderen pyrogenen Reactionen.

V. Acenaphten, $C_{24}H_{10}$ (Acetylonaphtalin).

Das Acenaphten ist ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welchen ich in dem Steinkohlentheer entdeckt und auch künstlich durch Reaction von freiem Naphtalin auf Aethylen bei Rothglühhitze dargestellt habe:

$$C_{20}H_8 + C_4H_4 = C_{24}H_{10} + H_2.$$

Auch entsteht das Acenaphten durch secundäre Reactionen bei der Einwirkung des Benzols auf Aethylen und Acetylen. Das Verfahren, welches ich zur Darstellung des Acenaphten aus dem Steinkohlentheer angewendet habe, ist in meiner Abhandlung beschrieben. Die Formel des Acenaphtens wurde nach Analyse desselben und seiner pikrinsauren Verbindung $C_{24}H_{10}, C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ aufgestellt.

*) Dies. Journ. **101**, 333.

Es bildet farblose glänzende Nadeln oder Blättchen, welche an beiden Enden zwei schräge Flächen tragen. Die Krystalle erreichten einigemale eine Länge von 8—10 Cm. Der Geruch des Acenaphtens ist ähnlich dem des Naphtalin, nur schwächer und weniger aromatisch. Sowohl in festem als in geschmolzenem Zustand ist es dichter als Wasser von derselben Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°; der Siedepunkt zwischen 284 und 285°. Es ist in siedendem Alkohol leicht auflöslich; die erkaltete Lösung enthält aber nur etwa 1 p.C. Acenaphten.

Es verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet orangegelbe Nadeln, ähnlich dem chlorchromsauren Kali. Ihre Formel ist oben angegeben.

Rauchende Schwefelsäure und selbst die gewöhnliche lösen das Acenaphten und bilden damit eine gepaarte Säure, deren Salze äusserst löslich in Wasser sind. Mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das Binitroacenaphten, $C_{24}H_8(NO_4)_2$, welches in feinen gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol fast unlöslich sind. Geschmolzenes Acenaphten wird von Natrium nicht verändert; dagegen bildet sich durch *Kalium* das Kaliumacenaphten, $C_{24}H_9K$, unter Entwickelung von Wasserstoff.

Durch Brom wird das Acenaphten heftig angegriffen; wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet, erhält man eine Bromverbindung, $C_{24}H_{10}Br_6$.

Die Einwirkung des Jod ist die merkwürdigste. Erwärmt man Acenaphten mit demselben über freiem Feuer oder auch im Wasserbade, so wird der Kohlenwasserstoff in einen polymeren braunen zähen Körper umgewandelt.

Es wirkt also hier das Jod ähnlich wie bei dem Styrolen und mehreren anderen Kohlenwasserstoffen. Diese Reactionen lassen sich mit denen vergleichen, welche das Jod auch mit Schwefel und Phosphor hervorbringt.

Von Jodwasserstoffsäure wird das Acenaphten über 100° angegriffen, unter Freiwerden von Jod und Bildung eines flüssigen Hydrürs, welches bei ungefähr 270° siedet ($C_{24}H_{12}$?). Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, entstehen aus

dem Acenaphten als Hauptproducte Naphtalinhydrür und Aethylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 3H_2 = C_{20}H_{10} + C_4H_6.$$

Die grösste Wasserstoffaufnahme wird bei Anwendung von 80 Th. Jodwasserstoffsäure erzielt; man erhält hierbei als Hauptproduct Decylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 9H_2 = C_{20}H_{22} + C_4H_6.$$

Nach den analytischen und synthetischen Versuchen muss man dem Acenaphten folgende Formel ertheilen: $C_4H_2(C_{20}H_8)$. Es ist eine Verbindung von Naphtalin mit Acetylen, ähnlich wie das Styrolen als Verbindung von Benzol mit Acetylen zu betrachten ist: $C_4H_2(C_{12}H_6)$. Diese Formel zeigt deutlich den Unterschied zwischen dem Acenaphten und dem isomeren Phenyl, welches aber von 2 Mol. Benzol durch Substitution des Wasserstoffs $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$ aus $C_{12}H_4(H_2)$ sich ableitet. Die Formel entspricht den Reactionen und der Sättigungscapacität des Acenaphten nach der neuen Theorie der aromatischen Körper.

VI. Anthracen, $C_{28}H_{10}$.

Mit diesem Namen bezeichne ich einen auf folgende Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff. Es werden die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, welche weniger leicht flüchtig sind als das Naphtalin, destillirt und das über 340° bis zum Siedepunkte des Quecksilbers und vielleicht ein wenig höher Uebergehende gesondert aufgefangen. Das Product wird wieder destillirt bis das Thermometer 350° zeigt. Der grösste Theil des in der Retorte befindlichen Rückstands besteht jetzt aus Anthracen. Die Masse wird 4—5 Mal aus leichtem Steinkohlenöl umkrystallisirt. Das letzte Product lässt man 1 Mal aus Alkohol krystallisiren. Zuletzt sublimirt man den Kohlenwasserstoff aus einer Retorte, die wenig über den Schmelzpunkt der Masse erhitzt werden darf. Man erhält auf diese Weise einen in blendend weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirten Kohlenwasserstoff, welche oftmals an zwei Enden abgestumpft sind, was ihnen das Ansehen von hexagonalen Krystallen giebt. Es besitzt im vollständig reinen Zustande eine violette Fluorescenz. Sein Siedepunkt

liegt nahe dem des Quecksilbers, der des Festwerdends bei ungefähr 210⁰. Das Anthracen erleidet, glaube ich, unter dem Einflusse der Hitze eine ähnliche Veränderung wie der Schwefel, Phosphor und das Styrolen.

Der Körper besitzt die Formel $C_{28}H_{10}$; seine Reactionen und allgemeinen Eigenschaften sind die des Anderson'schen Anthracens und es scheint mir mit einem kürzlich von Fritzsche untersuchten Kohlenwasserstoff identisch, welcher mit dem neuen Reagens von Fritzsche röthlich-violette rhomboidale Blättchen giebt. Dieselben Blättchen können erhalten werden mit dem von mir aus dem Steinkohlentheer ausgezogenen Kohlenwasserstoff, aber nur bei vollständiger Reinheit. Bei meinen ersten Versuchen, welche ich mit dem von Fritzsche selbst erhaltenen Reagens anstellte, beobachtete ich bei mehreren Wiederholungen Stückchen von Anthracen, die bei 210⁰ schmolzen, die gewöhnlichen Eigenschaften besassen, aber blaue Tafeln lieferten. Dieser Umstand liess mich über die Identität des Anthracens und des Kohlenwasserstoffs von Fritzsche zweifeln; seitdem aber habe ich gefunden, dass ein einmaliges Krystallisiren aus Alkohol genügt, um einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der die röthlich-violetten Tafeln ohne jede Beimischung liefert. Auch ist es mir in der letzten Zeit gelungen, dieselben Blättchen mit ihrer charakteristischen Färbung zu erhalten, sowohl aus Anthracen, welches ich durch pyrogene Zersetzung des Toluen erhalten hatte, als auch aus solchem, welches durch die Reaction von Benzol auf Styrolen entstanden war. Auch Anthracen, welches nach der Limpricht'schen Methode durch Zersetzung des Chlortoluen mit Wasser dargestellt worden war, gab die Reaction.

Bei Wiederholung der Versuche mit vollkommen reinem Anthracen, welche ich vor kurzem mit einem unreinem Producte und Jodwasserstoffsäure angestellt habe, kam ich genau zu denselben Resultaten; es bildeten sich die Hydrüre $C_{28}H_{30}$ und $C_{14}H_{16}$. In Bezug hierauf verweise ich auf meine oben citirte Abhandlung, in welcher überdiess die Versuche, welche zur Feststellung der Formel und Constitution des Anthracens, $C_4H_2(C_{12}H_4[C_{12}H_4])$, dienten, genau angeführt sind.

Das Vorkommen des Acenaphtens und Anthracens in dem Steinkohlentheer, ebenso wie die künstliche Bildung des Acenaphtens aus freiem Naphtalin und Aethylen und die Synthese des Anthracens, theils nur aus freiem Styrolen und Benzol, theils aus Toluen allein, liefern eine neue Stütze für die von mir ausgesprochenen Gesetze, welche bei den directen und wechselseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe gelten. Die von mir beobachteten Reactionen zwischen dem Benzol und Aethylen sind die Typen einer Menge ähnlicher Reactionen, die zuerst zwischen den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen, aus den ersten ihrer Zersetzungsproducte, wie Styrolen, Naphtalin, Phenyl, Anthracen, Chrysen u. s. w. sich geltend machen, dann aber auch zwischen diesen neuen Kohlenwasserstoffen selbst, welche zu zweien, zu dreien u. s. w. auf einander wirken.

VII.

Ueber die Chinongruppe.

Graebe hat durch eine Reihe von Versuchen genauere Einsicht in die Constitution des Chinons zu gewinnen gesucht und ist zu dem Resultate gelangt, dass alle Derivate am genügendsten dadurch erklärt werden, dass man das Chinon als ein Benzol ansieht, in welchem 2H durch 2Θ ersetzt sind, also $\mathrm{Ɵ_6H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right.$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 1).

Gechlortes Chinon. Die Darstellung des Chloranils *) hat der Vf. dahin verbessert, dass er krystallisirten Phenylalkohol

*) Unter *Chloranil* versteht der Vf. nach seiner ausdrücklichen Erklärung nicht die von mir mit diesem Namen bezeichnete Verbindung, welche später als Tetrachlorchinon erkannt worden ist, sondern vielmehr das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches man direct durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält und welches auch aus Salicin erhalten wird. Der Vf. kann nicht meinen, dass auch die von mir mit dem Namen Chloranil belegte und mehrfach analysirte Verbindung nur ein Gemenge gewesen sei. Es wird daher der Name Chloranil, welcher

mit 4 Th. chlorsauren Kalis mischte und das Gemenge in mit gleichem Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure eintrug. Bei gelindem Erwärmen bilden sich rothe Krystalle, die bei weiterem Zusatz von chlorsaurem Kali gelb werden. Diese reinigt man, nachdem sie zuvor mit Wasser gewaschen sind, durch kalten Alkohol von schmierigen Beimengungen und unterwirft sie nachher einer Scheidung, denn sie bestehen aus Tetra- und viel Tri-Chlorchinon. Die beste Methode zur Scheidung ist die Ueberführung derselben in die entsprechenden Hydroverbindungen mittelst schwefliger Säure und Auskochen der weissen Krystallmasse mit Wasser, wobei Trichlorhydrochinon in Lösung geht und die Tetraverbindung zurückbleibt. Letztere hält aber hartnäckig vom Trichlorhydrochinon zurück. Beide kann man in Tri- resp. Tetra-Chlorchinon zurück verwandeln, indem man sie mit Salpetersäure behandelt.

Tetrachlorchinon und *Phosphorchlorid*, mit gleichem Theil Phosphoroxychlorid vermengt, in zugeschmolzenen Röhren bis 200⁰ erhitzt, liefern eine mit langen Nadeln durchsetzte gelbe Flüssigkeit. Letztere besteht aus Phosphoroxychlorid mit etwas PCl_5, die Krystalle aus H. Müller's Perchlorbenzol. Die Zersetzung findet demnach so statt: $\mathrm{C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2}$.

Tetrachlorchinon und *Chloracetyl*, bis 180⁰ erhitzt, verwandeln sich in glänzende Krystalle von 245⁰ C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $\mathrm{C_6Cl_4(O . C_2H_3O)_2}$, d. h. *Biacetyltetrachlorhydrochinon*, welches ebenfalls aus Chloracetyl und Tetrachlorhydrochinon erhalten werden kann (s. unten). Diese Reaction veranschaulicht der Vf. durch folgende Gleichungen:

$$\mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right> + \mathrm{C_2H_3O . Cl} = \mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O . C_2H_3O}\\ \mathrm{O . Cl}\end{matrix}\right. .$$

$$\mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O . C_2H_3O}\\ \mathrm{O . Cl}\end{matrix}\right. + \mathrm{C_2H_3OCl} = \mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O . C_2H_3O}\\ \mathrm{O . C_2H_3O}\end{matrix}\right. + \mathrm{Cl_2}.$$

---

bisher eine ganz bestimmte Verbindung bezeichnete, von dem Vf. zur Bezeichnung eines Gemenges gebraucht, wie es scheint nur aus dem Grunde, weil dieses Gemenge dem Chloranil ähnlich aussieht und von Einigen für reines Chloranil gehalten worden ist. Erdmann.

Aus dem Trichlorchinon entsteht durch Chloracetyl auch Tetrachlorhydrochinonbiacetyl und diese Umwandlung wird so veranschaulicht:

$$\mathrm{C_6Cl_3H}\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right> + \mathrm{C_2H_3\Theta . Cl} = \mathrm{C_6HCl_3}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\\\Theta . \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. ;$$

$$\mathrm{C_6HCl_3}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\\\Theta . \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. = \mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\\\Theta . \mathrm{H}\end{matrix}\right. \text{ und}$$

$$\mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\\\Theta . \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{C_2H_3\Theta Cl} = \mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\\\Theta . \mathrm{C_2H_3\Theta}\end{matrix}\right. + \mathrm{HCl}.$$

Chloranil in Alkohol oder Essigsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt giebt nicht, wie Hesse anführt, äthylirtes oder acetylirtes Tetrachlorhydrochinon, sondern nichts als ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon, von denen ersteres vom letztern durch kochendes Wasser sich trennen lässt.

Dass die Hydrochinone als Bioxybenzole $\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\\Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right.$ anzusehen seien, dafür sprechen die Verbindungen, in denen die beiden Wasserstoffatome durch Metalle oder organische Radicale ersetzt sind. Solcher Verbindungen hat der Vf. folgende dargestellt:

Kaliumtetrachlorhydrochinon, $\mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{K}\\\Theta\mathrm{K}\end{matrix}\right.$. Löst man Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge, so bleibt bei Luftabschluss die Lösung farblos, sonst wird sie schnell rothbraun und geht in chloranilsaures Kali über, $(2\mathrm{C_6Cl_4(\Theta K)_2} + 2\mathrm{H_2\Theta} + 2\Theta = 4\mathrm{HCl} + 2\mathrm{C_6Cl_2(\Theta K)_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right.$. Wegen der leichten Veränderlichkeit ist die Verbindung nicht wohl rein zu erhalten, dass sie aber obige Zusammensetzung besitzt, lehrt ihre Umwandlung durch Jodäthyl in

Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $\mathrm{C_6Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta . \mathrm{C_2H_5}\\\Theta . \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right.$, lange farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Aether löslich, unzersetzt flüchtig. Schmelzpunkt 112⁰. Diese gegen Kalilauge und Salpetersäure beständige Verbindung wird durch Jodwasserstoffsäure wieder in Tetrachlorhydrochinon zurückgeführt, indem Jodäthyl entsteht.

Biacetyltetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$, bildet sich sofort beim Zusammentreffen beider Constituenten. Es sind lange farblose sublimirbare Nadeln von 245° Schmelzpunkt, nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, besser in siedendem Alkohol löslich.

Tetrachlorhydrochinon und *Phosphorchlorid* liefern Perchlorbenzol und Phosphoroxychlorid, $C_6Cl_4(OH)_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + 2HCl$, eine Reaction, welche zeigt, dass in den aromatischen Bioxyverbindungen an die Stelle der Hydroxyle Chlor eingeführt werden kann.

Trichlorchinon, auf obige Art gewonnen, hatte die von Städeler beschriebenen Eigenschaften, nur der Schmelzpunkt war etwas höher 164—166°.

Es wird durch Phosphorchlorid bei 200° in Perchlorbenzol verwandelt, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff sind Nebenproducte, daher die Zersetzung so:

$$C_6Cl_3HO_2 + 2PCl_5 = C_6HCl_5 + 2POCl_3 + 2Cl;$$
$$C_6HCl_5 + Cl_2 = C_6Cl_6 + HCl.$$

Trichlorchinon und Kalilauge liefern nach Städeler rothe Nadeln, nach dem Vf. chloranilsaures Kali, wie das Tetrachlorchinon, $C_6HCl_3O_2 + 2KHO = C_6Cl_2(OK)_2 + HCl + H_2$. Daneben entsteht eine braune amorphe Substanz, wohl ein Reductionsproduct.

Trichlorhydrochinon. Die glänzenden Prismen werden an der Luft schnell trübe, lösen sich unter vorgängigem Schmelzen reichlich in Wasser und bilden dann häufig übersättigte Lösungen, die lange an der Luft stehend bräunlich werden. In Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 134°, auch nach Sublimation und Umkrystallisiren. Es ist durchaus kein Gemenge von gleichen Aequivalenten Bi- und Tetrachlorhydrochinon, sondern eine homogene Substanz $C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Durch ungenügende Salpetersäure oxydirt, giebt es statt Trichlorchinon bisweilen *Hexachlorchinhydron,*

$C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}O \quad O\\OHOH\end{matrix}\right\}C_6HCl_3$, in langen schwarzen Nadeln.

Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydrochinon analog wie die Tetraverbindung (s. oben) und mit Jodäthyl erhält man aus der Kaliverbindung

Biäthyl-Trichlorhydrochinon, $ϴ_6HCl_3\left\{\begin{matrix}ϴϴ_2H_5\\ ϴϴ_2H_5\end{matrix}\right.$, lange bei 68,5° schmelzende Nadeln.

Biacetyl-Trichlorhydrochinon, $ϴ_6HCl_3\left\{\begin{matrix}ϴ.ϴ_2H_3ϴ\\ ϴ.ϴ_2H_3ϴ\end{matrix}\right.$, entsteht wie die entsprechende Tetraverbindung und gleicht dieser. Schmelzpunkt 153°. Unverändert in langen Nadeln sublimirbar.

Durch Phosphorchlorid verwandelt sich das Trichlorhydrochinon in ein Gemisch von Penta- und Hexachlorbenzol, durch Wasserstoff im Statu nascendi scheint sich ein wenig Bichlorhydrochinon zu bilden, sonst bleibt es unverändert.

Die *Chloranilsäure* Erdmann's ist nach dem Vf. Bichlorbioxychinon, $ϴ_6Cl_2\left\{\begin{matrix}ϴ_2\\ (ϴH)_2\end{matrix}\right.$, denn man erhält aus ihr durch Reduction Bichlortetroxybenzol, $ϴ_6Cl_2(ϴH)_4$, d. h. Koch's Hydrochloranilsäure.

Durch Einwirkung von Chloracetyl verwandelt sie sich in $ϴ_6Cl_2(ϴ.ϴ_2H_3ϴ)_4$, d. h. *Bichlortetracetoxylbenzol*, das erste Tetraoxysubstitut der aromatischen Reihe.

Chloranilsaures Kali giebt mit Phosphorchlorid, wie Koch schon fand, Tetrachlorchinon, $ϴ_6Cl_2\left\{\begin{matrix}ϴ_2\\ (ϴK)_2\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = ϴ_6Cl_4ϴ_2 + 2PϴCl_3 + 2KCl$, mit mehr als $4PCl_5$ Perchlorbenzol.

Die *Hydrochloranilsäure* (Bichlortetroxybenzol), gewann Koch am schnellsten durch Erhitzen der Chloranilsäure mit concentrirter schwefeliger Säurelösung bei 100°, ferner durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, am langsamsten durch Reduction mittelst Natriumamalgam in schwach sauer zu erhaltender Flüssigkeit. Sie krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die feucht sich schnell an der Luft schwärzen, trocken beständig sind. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Essig, röthet schwach Lakmus, giebt mit

Alkalien anfangs farblose, dann rothe Lösung und schliesslich Krystalle von chloranilsaurem Salz.

Das oben erwähnte Bichlortetracetoxylbenzol (Tetracetylhydrochloranilsäure) bildet sehr beständige, farblose, in Wasser unlösliche Nadeln, die in siedendem Alkohol sich lösen, bei 235⁰ schmelzen und unzersetzt sublimiren. Kalte Kalilauge zersetzt es nicht, kochende langsam in essigsaures und chloranilsaures Kali.

Tetrachlortetraoxychinhydron nennt der Vf. eine Verbindung, die häufig bei der Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure auftritt, wenn man nicht lange genug erwärmt hatte. Sie besteht aus feinen schwarzen Nadeln, $C_6Cl_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}O & - & O\\ OH & & OH\end{matrix}\right\}C_6Cl_2(OH)_2$, die durch schweflige Säure in Hydrochloranilsäure, durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure übergehen. Sie gehören in die Reihe des Chinhydrons (grünen Hydrochinons) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O & - & O\\ OH & & OH\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.

In Bezug auf die bisweilen auftretende Meinungsverschiedenheit darüber, ob eine Sulfosäure mit organischem Radical sich von der schwefligen oder der Schwefelsäure ableite, sind die vom Tetrachlorchinon entstehenden Sulfosäuren Hesse's lehrreich, weil sie mittelst schwefligsauren Kalis gewonnen wurden. Der Vf. hat auch noch andere Radicale in schwefligsaures Kali eingeführt und spricht die Ansicht über jene Art Säuren aus, dass man, die schweflige Säure als aus $H(SO_2.OH)$ bestehend angenommen, in den von ihr derivirenden Sulfosäuren das an den Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch ein organisches Radical ersetzt finden werde; bei der Schwefelsäure von analoger Constitution $OH(SO_2.OH)$ werde in solchen Fällen das Hydroxyl durch ein organisches Radical vertreten.

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ Cl_2\\ (SO_3H)_2\end{matrix}\right.$. Diese von Hesse zuerst dargestellte und als Bichlorbisulfosalicylsäure, $C_6Cl_2S_2H_4O_7$, betrachtete Säure ist schon von Greiff richtig

mit 1Θ mehr versehen und in die Chinongruppe verwiesen worden. Der Vf. hat sie noch einmal analysirt und mit Greiff übereinstimmende Resultate erhalten. Die Entstehung der Säure veranschaulicht die Gleichung:

$$Ɵ_6 \left\{ \begin{matrix} Θ_2 \\ Cl_4 \end{matrix} \right. + 3H(SΘ_3K) = Ɵ_6 \left\{ \begin{matrix} (ΘH)_2 \\ Cl_2 \\ (SΘ_3K)_2 \end{matrix} \right. + 2HCl + OH(SΘ_3K).$$

Thiochronsäure, $Ɵ_6 \left\{ \begin{matrix} ΘH \\ Θ(SΘ_3H) \\ (SΘ_3H)_4 \end{matrix} \right.$, erhielt Hesse durch Eintragen von Chloranil in saures schwefligsaures Kali. Es ist besser, neutrales Salz anzuwenden, um die gleichzeitige Bildung von der vorigen Säure möglichst zu vermeiden. Das aus Wasser umkrystallisirte und mit Alkohol mehrmals ausgekochte thiochronsaure Kali hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $Ɵ_6HS_5K_5Θ_{17} + H_2Θ$ und das lufttrockene Salz enthält ausserdem noch $3H_2Θ$. Es wird gebildet, indem aus dem Tetrachlorchinon sämmtliche Chloratome durch je $(SΘ_3K)$ ersetzt werden und zu dem so entstandenen Product $Ɵ_6 \left\{ \begin{matrix} Θ_2 \\ (SΘ_3K)_4 \end{matrix} \right.$ sich noch 1 Mol. Kalibisulfat addirt. Die obige Formel soll andeuten, dass durch den letzteren Hinzutritt die Chinonsauerstoffatome von einander getrennt werden. — Andere Salze, ausser einem leichtzersetzlichen Barytsalze, konnte der Vf. zur Feststellung der Formel nicht gewinnen.

Durch Erhitzen mit Wasser bis 140° zerfällt das thiochronsaure Kali in Kalibisulfat und hydrochinonbisulfosaures Kali; eben so beim Kochen mit Salzsäure oder bei Einwirkung von reducirenden Substanzen (wie Zink, Natriumamalgam). S. unten das Weitere.

Durch Einwirkung von Alkalien erhielt Hesse euthiochronsaures Kali und schwefligsaures Kali.

Die *Euthiochronsäure*, welche nach Hesse aus $Ɵ_5H_4S_2Θ_8$, nach Greiff aber aus $Ɵ_6H_6S_2Θ_{10}$ besteht, ist nach dem Vf.

$Ɵ_6H_4S_2Θ_{10} = Ɵ_6 \left\{ \begin{matrix} Θ_2 \\ (ΘH)_2 \\ (SΘ_3H)_2 \end{matrix} \right.$, d. h. *Bioxychinonbisulfosäure*, denn

sie wird durch reducirende Mittel in ein Hydrochinonderivat übergeführt (s. unten Tetraoxybenzolbisulfosäure).

Das *euthiochronsaure Kali* bildet gewöhnlich mikroskopische, bisweilen ziemlich grosse Krystalle, $\Theta_6K_4S_2\Theta_{10} + 2H_2\Theta$, die bei 170° noch $1H_2\Theta$ zurückhalten.

Das *Barytsalz*, welches lufttrocken $4H_2\Theta$ enthält und nach Hesse und Greiff bei 130° nur $1H_2\Theta$ verliert, wird bei 170° wasserfrei. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag aus, wird aber beim Stehen krystallinisch.

Das *Silbersalz* verliert bei 100° nichts am Gewicht und hat dann die Zusammensetzung $\Theta_6Ag_4S_2\Theta_{10}$. Es ist schwer von einem Kaligehalt zu befreien.

Tetraoxybenzolbisulfosäure (Hydroeuthiochronsäure), bildet sich bei der Behandlung von euthiochronsaurem Kali mit Zinn und Salzsäure. Die farblose Lösung liefert beim Verdampfen schöne farblose Prismen, $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_4\\(S\Theta_3K)_2\end{matrix}\right. + H_2\Theta$, des *Kalisalzes*, welche aus der Mutterlauge gewonnen, sofort gelbroth werden. Trocken ist es beständig, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Lösungen werden an der Luft schnell roth und reduciren die Nitrate des Silbers und Quecksilberoxyduls sofort, indem sie wieder in euthiochronsaures Salz übergehen. — Das *Natronsalz*, $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_4\\(S\Theta_3Na)_2\end{matrix}\right.$ $+ 2H_2\Theta$, scheidet sich aus heisser Lösung in Prismen aus und verhält sich wie das vorige.

β-Hydrochinonbisulfosäure, auf oben angegebene Weise aus Thiochronsäure zu erhalten, ist verschieden von der durch Hesse aus Chinasäure und Schwefelsäure gewonnenen, die der Vf. desshalb als α-Hydrochinonbisulfosäure zu bezeichnen vorschlägt.

Die β-Hydrochinonbisulfosäure erhält man durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen in gut ausgebildeten harten, zerfliesslichen Tafeln, $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\H_2\\(S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$, leicht in Alkohol, kaum in Aether löslich und mit Eisenchlorid sich blau färbend.

Das *Kalisalz*, $C_6H_4K_2S_2\Theta_8 + 4H_2\Theta$, scheidet sich in glänzenden erkennbaren zolllangen Prismen oder Tafeln aus, die im Exsiccator verwittern und sich gänzlich entwässern. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich, in Alkohol unlöslich, fällen sie Baryt- und Kalksalze nicht, Bleisalze weiss, reduciren Quecksilberchlorid zu Chlorür, Silbersalze zu Metall und Quecksilberoxydulnitrat zu Quecksilber. — Das *Kalksalz* ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in Tafeln.

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $C_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ Cl_3\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right.$, erhält man durch Zersetzen ihres Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether sich lösen, an feuchter Luft zerfliessen und mit Eisenchlorid sich blau färben.

Ihr *Kalisalz*, $C_6H_2Cl_3K\Theta_5 + H_2\Theta$, welches man durch Erhitzen von Trichlorchinon mit neutralem oder saurem Kalisulfit erhält, schiesst in mikroskopischen Krystallen an, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure und ihrer anderen Salze.

Mit Kalilauge färbt sich die Lösung des Salzes roth und nach einiger Zeit scheiden sich Nadeln von *monochlorbioxychinonsulfosaurem* Kali aus. Diese bestehen aus $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\\ (\Theta H)_2\\ S\Theta_3K\end{matrix}\right. + 2H_2\Theta$, lösen sich in Wasser leicht mit purpurrother Farbe, in Alkohol nicht. Mit Chlorcalcium giebt diese Lösung ein rothviolettes unlösliches Kalksalz, mit Salzsäure gelbe Krystalle eines sauren Kalisalzes, $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\\ (\Theta H)_2\\ S\Theta_3K\end{matrix}\right.$, welches sich blutroth in Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure verwandelt es sich in ein farbloses nicht näher untersuchtes Salz, durch Oxydations-

mittel wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure.

Die Mutterlaugen von dem trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali enthalten noch ein durch Kalilauge abscheidbares gelbes Salz, welches nichts anderes als euthiochronsaures Kali ist. Man kann also nicht nur aus dem Tetrasondern auch aus dem Trichlorchinon direct zur Euthiochronsäure gelangen.

Die Schlusserörterungen des Vfs. erstrecken sich über die Frage, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die im Chinon durch Θ_2 repräsentirt sind und welches die Lage der Hydroxyle im Hydrochinon sei. Wir verweisen rücksichtlich dessen auf das Original und stellen hier noch übersichtlich die bekannten Abkömmlinge des Chinons nach den Formeln des Vfs. zusammen:

Trichlorchinon, $C_6Cl_3H(\Theta_2)$,

Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4(\Theta_2)$,

Chloranilsäure (Bichlorbioxychinon), $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\end{matrix}\right.$,

Chloranilamid (Bichlorbiamidchinon), $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(H_2N)_2\end{matrix}\right.$,

Chloranilaminsäure (Bichloramidoxychinon, $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\H_2N\\\Theta H\end{matrix}\right.$,

Chloranilphenylamid (Bichlorbiphenylamidchinon),

$C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(C_6H_5.HN)_2\end{matrix}\right.$,

Euthiochronsäure (Bioxychinonbisulfosäure), $C_6\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\\(S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$,

Monochlorbioxychinonsulfosäure, $C_6\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H_2)\\Cl\\S\Theta_3H\end{matrix}\right.$,

Thiochronsäure, $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta(S\Theta_3H),\\ (S\Theta_3H)_4\end{matrix}\right.$

Trichlorhydrochinon, $C_6Cl_3H(\Theta H)_2$,

Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(\Theta H)_2$,

β-Hydrochinonbisulfosäure, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ (S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$,

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ (S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$,

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $C_6Cl_3\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right.$,

Hydrochloranilsäure (Bichlortetroxybenzol), $C_6Cl_2(\Theta H)_4$,

Tetroxybenzolbisulfosäure, $C_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_4\\ (S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$,

Hexachlorchinhydron, $C_6Cl_3H\left\{\begin{matrix}\Theta & - & \Theta\\ \Theta H & & \Theta H\end{matrix}\right\}C_6Cl_3H$,

Octochlorchinhydron, $C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta & - & \Theta\\ \Theta H & & \Theta H\end{matrix}\right\}C_6Cl_4$,

Tetrachlortetraoxychinhydron,

$C_6Cl_2(\Theta H)_2\left\{\begin{matrix}\Theta & - & \Theta\\ \Theta H & & \Theta H\end{matrix}\right\}C_6Cl_2(\Theta H)_2$.

VIII.

Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung.

Von

Dr. Julius Löwe.

Zu den verschiedenen aus der procentischen Zusammensetzung der Catechusäure bereits aufgestellten Formeln erscheint es wenig wünschenswerth noch eine neue hinzuzufügen, wenn durch diese nicht ein Ausdruck gewonnen wird, welcher sich der mit aller Sorgfalt ausgeführten Analyse am meisten nähert und Beziehungen zur Catechugerbsäure, dem Brenzcatechin und Catechuretin u. s. w. erkennen lässt. Da die erste Grundbedingung zur Erlangung eines genauen Re-

sultats die grösste Reinheit der zu analysirenden Substanz ist, so richtete ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Reindarstellung der Catechusäure und gebe nachstehend die Mittheilung zu deren Gewinnung. Wie bis jetzt üblich, wurde der zerriebene Catechu mit kaltem destillirten Wasser erschöpft und der unlöslich gebliebene Rückstand auf einem Filter von Leinwand gesammelt und scharf ausgepresst; darauf der feste Rückstand in kochendem destillirten Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Leinwand filtrirt und das in einem gut zu verschliessenden Kolben gesammelte heisse Filtrat an einem kühlen dunklen Orte zur Krystallisation hingestellt. Nach mehreren Tagen hatte sich ein bräunlich gefärbter krystallinischer Bodensatz gebildet und die über diesem stehende gelbgefärbte klare Lösung konnte mittelst eines Hebers gut von der Ausscheidung getrennt werden. Das Ungelöste wurde im Kolben mit neuen Mengen destillirten Wassers übergossen und dann im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt; darauf die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und dann mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd *im Ueberschusse* versetzt. Der Kolben blieb so lange auf dem Wasserbade, bis der durch essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag sich von der gelblich gefärbten Lösung schied, dann erst wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit heissem Wasser abgewaschen. Das wieder in einem Kolben gesammelte hellgelbe Filtrat konnte heiss mit Schwefelwasserstoffgas zur Ausscheidung des Bleis zersetzt werden. Nach vollständiger Entfernung des letzteren aus der Auflösung wurde der Kolben, bedeckt mit einem Uhrglase, abermals im Wasserbade erhitzt, sowohl zur vollständigen Lösung der Catechusäure, als auch zu dem Zwecke, dass sich das Schwefelblei dichtet und eine schnelle Filtration ermöglicht. Das nach dem Auswaschen des Schwefelbleis in einem Kolben gesammelte Filtrat war farblos oder kaum gelblich und wurde nach luftdichtem Verschluss des Kolbens wieder zur Krystallisation an einen dunklen kühlen Ort gebracht. Nach ungefähr 36 Stunden zeigten sich nach diesem Verfahren perlmutterglänzende weisse Schüppchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Boden

des Gefässes und nach mehreren Tagen war die Krystallisation beendet. Die Catechusäure wurde dann wieder auf einem mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenem Filter von Leinwand gesammelt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, scharf ausgepresst und noch zweimal auf dieselbe Art, immer unter Zusatz von einem Tropfen reiner Essigsäure, aus destillirtem Wasser unter Verschluss umkrystallisirt. Der anfängliche Zusatz von Essigsäure zu der mit neutralem essigsauren Bleioxyd zu fällenden Lösung hat den Zweck: die Verbindung der Catechusäure mit Bleioxyd zum grössten Theile zu lösen, was schon in Folge der leichten Löslichkeit der frischgefällten Bleiverbindung durch ein schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser zu erreichen ist, denn eine mit wenig Essigsäure angesäuerte wässerige Lösung der reinen Catechusäure giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd keine Fällung. Minder lösend wirkt die Essigsäure auf die das Catechin begleitenden übrigen Stoffe. Auf mitgetheilte Art gewonnen, stellt die Catechusäure, feucht ausgepresst, eine vollständig weisse verfilzte Masse dar, die unter dem Mikroskope aus concentrisch gebildeten Nadeln sich zu erkennen giebt und welche unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure zu einer leicht zerreiblichen, erdigen, weissen Substanz austrocknet. Mit Wasser übergossen, zerfällt dieselbe wieder zu einem krystallinischen weissen Brei, welcher die ganze zugesetzte Flüssigkeit aufsaugt. Gegen Reagentien zeigt die mit neuen Mengen kalten Wassers verdünnte und von dem Ungelösten abfiltrirte Lösung folgendes Verhalten:

1) Aetzkali oder Aetznatron löst das in wenig Wasser suspendirte Pulver anfangs völlig farblos auf, nach kurzer Zeit bei Luftzutritt färbt sich die alkalische Flüssigkeit unter Bildung bräunlicher Streifen immer satter gelb und nimmt nach längerem Stehen die gelbrothe Farbe der Catechulösung an. Bei Neutralisation mit Essigsäure färbt sich die Lösung leichter gelb und giebt mit Leimlösung eine bräunliche, klebende Ausscheidung.

2) Neutrales Eisenchlorid erzeugt in der klaren wässerigen Lösung der Catechusäure anfangs eine chromoxydgrüne Farbe, später einen bräunlichen Niederschlag.

3) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt eine indigblaue Lösung, welche letztere sich jedoch in Kürze trübt und nach einiger Zeit einen schwärzlichen Niederschlag ausscheidet.

4) Quecksilberchlorid erzeugt eine milchweisse, lange suspendirt bleibende Fällung, die unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder verschwindet.

5) Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet die farblose Catechusäure-Lösung anfangs nur eine schwach braune bis braunrothe Färbung, später erfolgt hingegen eine bräunliche flockige Ausscheidung.

6) Essigsaures Zinkoxyd bildet selbst nach längerem Stehen keine Fällung.

7) Salpetersaures Silberoxyd giebt anfangs keine sichtbare Reaction, später erfolgt Trübung der Auflösung unter Ausscheidung von metallischem Silber.

8) Saures chromsaures Kali erzeugt in der Auflösung der Catechusäure bald einen rothgelben Niederschlag.

9) Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt anfangs eine weisse flockige, beim Stehen citronengelb werdende Fällung, die sich frisch ausgeschieden leicht in wenig Essigsäure farblos auflöst. Dieser Bleiniederschlag nimmt beim Auswaschen mit luftfreiem Wasser eine lederbraune Farbe an, zeigt sich jedoch an Farbe beständiger, wenn man ihn mit Wasser abwäscht, welches einen schwachen Gehalt von neutralem essigsauren Bleioxyd besitzt.

10) Mit Ferro- und Ferridcyankalium, mit Leimauflösung, Alkaloiden und Brechweinstein entstehen keine Fällungen.

Die unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure längere Zeit getrocknete Catechusäure zeigte bei längerem Erhitzen im Luftbade nicht über 105° C. keine bemerkbare Farbenveränderung, hingegen folgende Gewichtsverluste:

	I.	II.
Genommene Substanz	0,9390	0,7454
Nach dem Trocknen	0,8912	0,7074
Differenz	0,0478	0,0380
p.C.	5,090	5,098

Dieser Wassergehalt ist jedoch kein constanter, denn bleiben die Proben längere Zeit neben Schwefelsäure stehen, so vermindert sich auch das zwischen 100—105° entweichende Wasser, wie aus nachstehenden Bestimmungen sich ergiebt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen Substanz	0,9860	0,6756	1,2030	1,2030	1,2030
Nach dem Trocknen	0,9616	0,6446	1,1570	1,1570	1,1560
Differenz	0,0244	0,0310	0,0460	0,0460	0,0470
p.C.	2,474	4,590	3,823	3,82	3,906

Als die Probe No. I im Gewichte von 0,8912 Grm. nach dem Trocknen weitere 3 Stunden im Luftbade bei 105° C. erhitzt wurde, so wog sie darauf bei

105° = 0,8912 Grm.
120° = 0,8912 „
130° = 0,8912 „

also ergab sich beim Erhitzen bis 130° C. kein weiterer Gewichtsverlust.

Diese Probe nach dem Erhitzen auf 130° C. besass eine schwach rosa Farbe und löste sich in heissem Wasser blassroth auf. Ein Gewichtsverlust oder eine Gewichtszunahme in Folge von Oxydation konnte bei diesen Temperaturen und Substanzen nicht ermittelt werden. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass eine schwache gelbliche Färbung der Catechusäure erst bei der Temperatur von 110° C. eintritt, die jedoch bei Temperaturen über 110—130° C. wenig zunimmt. Beim Erhitzen der Catechusäure auf 200° C. tritt vollständige Zersetzung ein, die Masse färbt sich dunkelbraun, zeigt Schmelzung, ist beim Erkalten porös, leicht zerreiblich und in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich. In den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern der Chemie ist der Schmelzpunkt der Catechusäure bei 217° C. angegeben (Gmelin **6**, 305; Gerhardt **3**, 998), in anderen bei 127° C. (Handwörterbuch **2**, 2. Abth.; Kolbe **3**, 2. Abth.), letztere Angabe ist offenbar ein Druckfehler, dessen ich hiermit Erwähnung thue. Der Schmelzpunkt der Catechusäure liegt jedoch auch nicht bei 217° C., da eine Zersetzung der Säure, wie angegeben, schon bei 200° C. erfolgt, sondern er liegt bei 160° C. Zur Ermittelung des-

selben bei Lufttemperatur wurde ein Kölbchen mit einer im Centrum ausgeschnittenen Glasplatte bedeckt. In diesen Ausschnitt passte genau ein dünnwandiges Reagensröhrchen, welches bis auf wenige Millimeter fast zum Boden des Kölbchens reichte; das letztere enthielt eine Probe der Catechusäure und ein feines Thermometer, welches mittelst eines Korkes lose in das Reagensröhrchen befestigt war und bis zu dessen Boden reichte. Das Kölbchen wurde nun auf dem Sandbade erhitzt und sowohl das Thermometer wie die zu schmelzende Probe durch mehrere Versuche beobachtet. Der Schmelzpunkt der Catechusäure konnte so bei 160° C. festgestellt werden. Mit diesem Schmelzpunkte ergiebt sich auch ein constanter Gewichtsverlust der Catechusäure von etwas über 2 p.C., in Folge von Austritt von Wasser bei dieser Temperatur, wie nachstehende Proben zeigen:

	I.	II.	III.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,0600	0,2282	0,0812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,0584	0,2230	0,0792
Differenz	0,0016	0,0052	0,0020
p.C.	2,666	2,191	2,465

	IV.	V.	VI.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,1340	0,1554	0,2812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,1308	0,1510	0,2730
Differenz	0,0032	0,0044	0,0082
p.C.	2,400	2,831	2,915

Mittel = 2,578.

Die geschmolzenen Proben besassen eine gelbbraune Farbe und zerfielen mit Wasser übergossen zu einer weissen Masse, die unter dem Mikroskope krystallinische Structur hatte und zum grössten Theile als unveränderte Catechusäure sich ergab, dabei färbte sich das Wasser stets gelblich und liess in dieser Farbe eine theilweise Zersetzung (Oxydation) erkennen, trotzdem die Schmelzung der Substanz zwischen zwei geschlossenen Uhrgläsern ausgeführt wurde. Die auf 190—210° C. erhitzten Proben der Catechusäure ergaben einen Gewichtsverlust von 4—5 p.C., jedoch, wie bereits angeführt, unter Zersetzung der Catechusäure, wie nachstehende Resultate zeigen:

	I.	II.	III. bei 190° C.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	1,1560	0,6756	0,6446
Erhitzt auf 210° C.	1,0960	0,6446	0,6166
Differenz	0,0600	0,0310	0,0280
p.C.	5,190	4,59	4,34

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Catechusäure wurden Proben derselben, bei 100° C. längere Zeit getrocknet, im Platinschiffchen mit reinem Sauerstoffgas neben Kupferoxyd verbrannt. Das Sauerstoffgas war durch Kalilauge gewaschen und durch ein System von Röhren gefüllt mit Stückchen von festem Aetzkali, Natronkalk, mit Schwefelsäure befeuchtetem Bimstein, Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet. Herr Moritz Blumenthal hat diese Analysen I bis III in meinem Laboratorium mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt, zur Controle habe ich selber die Analyse No. IV noch unternommen. Die zur Analyse I und II verwendeten Mengen stammten von einer früheren, die von III und IV von einer späteren Darstellung der Catechusäure.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2707	0,3089	0,4161	0,2630
Gefunden Kohlensäure	0,6120	0,6986	0,9424	0,5946
C	0,166909	0,19052	0,2570	0,16217
p.C.	61,658	61,676	61,766	61,662
Gefunden Wasser	0,1191	0,1343	0,1836	0,1162
H	0,013232	0,01492	0,02051	0,01291
p.C.	4,888	4,830	4,929	4,908

Nimmt man aus diesen vier übereinstimmenden Resultaten das Mittel, so erhält man in 100 Th.:

C	61,690
H	4,888
O	33,422
	100,000

Für diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten die Formel

$$C_{32}H_{15}O_{13} \text{ oder } C_{32}H_{14}O_{12} + \text{aq}.$$

wie die nachstehende Berechnung zeigt:

		In 100 Th.	Mittel gef.
C_{32}	192	61,736	61,690
H_{15}	15	4,823	4,888
O_{13}	104	33,441	33,422
	311	100,000	100,000

Die Schmelzversuche der Catechusäure bei 160° C. ergaben im Mittel einen Verlust an Wasser = 2,578 p.C. Giebt man nun der bei 100° C. getrockneten Säure die Formel = $C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq., so entspricht dieser Formel ein Wassergehalt von 2,893 p.C. wie folgt:

			Gef.
C_{32}	192	61,737	—
H_{14}	14	4,502	—
O_{12}	96	30,868	—
aq.	9	2,893	2,578
	311	100,000	

Die Catechusäure verändert sich im trockenen Zustande an der Luft wenig, ihre Lösungen hingegen färben sich, besonders am Lichte, leicht gelb und geben dann, wie dieses von anderer Seite bereits beobachtet wurde (Neubauer) mit Leimauflösung eine Fällung. Mit Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) bei Luftzutritt oder Abschluss gekocht, trüben sich ihre Lösungen in Kürze und scheiden ohne Zuckerbildung in reicher Menge ein zimmtfarbenes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver ab, das Catechuretin, welches unter dem Mikroskope aus lichtgelben Kugeln besteht. Zur Darstellung desselben wurde Catechin in einem Kolben mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser übergossen und nach luftdichtem Verschluss des Kolbens mittelst eines Kautschuckstopfen, durch welchen zwei knieförmige Röhren eingelassen waren, von denen die eine mit einem Kohlensäure-Apparate, die zweite unter Wasserverschluss stand, so lange ein Strom reiner Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft aus dem Kolben verdrängt sein musste. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens bis nahe zum Sieden erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb, trübte sich in Kürze und schied mehr und mehr in reichlicher Menge ein zimmtfarbenes Pulver von unreinem Catechuretin ab. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und längere Zeit mit heissem Wasser, zuletzt mit grösseren Mengen von heissem Weingeist abgewaschen, bis der letztere farblos ablief. Erst neben Schwefelsäure, dann bei 100° C. getrocknet, zeigte das Catechuretin folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2550	0,2364	0,2576	0,2394
Gefunden CO_2	0,6012	0,5602	0,6122	0,5644
C	0,16396	0,15278	0,16696	0,15392
p.C.	64,298	64,627	64,852	64,294
Gefunden Wasser	0,1082	0,0978	0,1074	0,0968
H	0,012022	0,010866	0,01193	0,010755
p.C.	4,715	4,600	4,631	4,492

	Mittel
C	64,517
H	4,609
O	30,874
	100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{28}H_{12}O_{10}$ wie folgt:

			Gef.
C_{28}	168	64,615	64,517
H_{12}	12	4,616	4,609
O_{10}	80	30,769	30,874
	260	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechusäure $= C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$
mit derjenigen des Catechuretins $= C_{28}H_{12}O_{10}$

$C_4 H_2 O_2 + aq.$

so ergiebt sich, dass das Catechuretin nicht allein durch Austritt von Wasser aus der Catechusäure entsteht, wie bis jetzt angenommen wurde. Das Catechuretin scheint ebenso nicht das einzige Product zu sein, welches sich beim Kochen mit Säuren aus der Catechusäure bildet, wenigstens tritt auch noch Catechugerbsäure auf, denn die von dem Catechuretin abfiltrirten Lösungen geben mit Leimauflösung deutliche Reactionen, so wie weitere Producte, jedoch ohne Zucker, welche wieder aus der Catechugerbsäure deriviren. Ueberhaupt scheint die Catechusäure den Ausgangspunkt zu bilden zu einer Reihe von Körpern, welche alle Zersetzungsproducte von ihr sind, entstanden durch Austritt von Kohlenstoff und Wasser, in ähnlicher Art also wie die Bildung von Catechuretin. Der Catechu enthält somit ausser dem Catechin oder der Catechusäure in reicher Menge diese Zersetzungsproducte und hoffe ich in einer später zu veröffentlichenden Arbeit über Catechu diese Andeutungen ausführlicher besprechen zu können. — Das trockene Catechuretin ist an der Luft beständig und erleidet selbst bei längerem Trocknen auf 100° C.

keine merkliche Veränderung. Aetzkali oder Natron verändern es in der Kälte in ein rothbraunes oder violettbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich nicht in kaltem alkalischen Wasser und nicht in Alkohol auflöst und unter dem Mikroskope aus aneinander gelagerten granatrothen Kügelchen gebildet erscheint. Durch Zusatz von Essigsäure verändert sich die rothbraune Farbe und geht mehr in die ursprüngliche über.

Schliesslich muss ich die Angaben Neubauer's bestätigen, dass die verschiedenen Sorten Catechu des Handels dieselbe Catechusäure enthalten und dass eine Verschiedenheit nur in der Quantität der anwesenden Säure stattfindet, die wieder abhängig ist von der Methode der Extraction, ob weicheres oder mehr hartes Wasser ursprünglich zu seiner Darstellung verwendet wurde.

IX.

Zersetzung des Camphers durch Chlorzink.

Bei der Unsicherheit, welche die Zusammensetzung der Destillationsproducte des Camphers mittelst schmelzenden Chlorzinks noch umgiebt, hielten es R. Fittig, A. Köbrich und T. Zilke für gerathen, eine neue Untersuchung darüber anzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 129).

Die Annahme Gerhardt's und Cahour's: der aus dem Campher mittelst Chlorzinks gewonnene Kohlenwasserstoff sei Cymol, welche auf nicht ganz zweifelsfreien Grundlagen fusst, involvirt für die Zersetzung folgende Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14}.$$

Diese ist aber durchaus nicht richtig und passt nur für einen ganz kleinen Antheil des Camphers. Vielmehr ist die Zersetzung sehr complicirt und liefert wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe, die zusammen in weit grösserer Menge auftreten als das Cymol. Ausserdem entstehen aber möglicher Weise noch mehrere andere Kohlenwasserstoffe, die in einem nicht zu entwirrenden Destillationsantheil enthalten sind.

Wie auch die Vff. verfahren mochten, ob sie in das schmelzende Chlorzink viel oder wenig Campher, langsam oder schnell hinter einander eintrugen, ob sie bei hoher oder mässiger Temperatur operirten, immer erhielten sie ein Gemenge zahlreicher Verbindungen und als solches wies sich auch das käufliche *Cymol e camph. parat.* aus, was sie von Dr. Marquardt in Bonn und Trommsdorff in Erfurt bezogen.

Das flüssige Destillat, anfangs farblos, ging später dunkel gefärbt über und blieb klar, obwohl es noch viel unzersetzten Campher gelöst enthielt. Um letzteren zu zerstören, wurde die Destillation über Chlorzink mehrmals wiederholt, aber nicht mit vollem Erfolg.

Das Destillat, der fractionirten Destillation unterzogen, gab Producte von unter 100⁰ bis über 200⁰, von denen nur einige in solcher Menge resultirten, dass sie untersucht werden konnten.

1) Das *Destillat zwischen* 50—100⁰, überhaupt nur wenig im Betrag, schien Aceton zu enthalten und gab bei 80—85⁰ fractionirt ein Oel, in welchem die Anwesenheit von Benzol nicht sicher festzustellen war.

2) Das *Destillat zwischen* 108—112⁰, ziemlich beträchtlich an Menge, war anfangs farblos, wurde aber stets nach einiger Zeit gelb. Es bestand wesentlich aus *Toluol*, $\mathrm{C}_7\mathrm{H}_8$, welches durch Rectification über Natrium von dem Siedepunkt 110 bis 112⁰ gewonnen wurde. So bereitet blieb es wasserhell und lieferte mit Schwefelsäure und Kalibichromat reine Benzoësäure.

3) Das *Destillat zwischen* 138—143⁰, noch reichlicher als das vorige, gab eine grosse Menge reines *Xylol*, $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_{10}$, vom Siedepunkt 138—140⁰. Die Identität desselben mit dem des Steinkohlentheers wurde durch Darstellung des krystallisirten Trinitroxylols von 177⁰ Schmelzpunkt und der Terephtalsäure $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_6\mathrm{O}_4$, festgestellt, welche letztere sich als das einzige Oxydationsproduct durch Schwefelsäure und Kalibichromat auswies.

In dieser Fraction war kein Aethylbenzol enthalten, sonst hätte die Terephtalsäure mit Benzoësäure vermischt sein müssen.

Um die höher siedenden Antheile vom beigemengten Campher zu befreien, benutzten die Vff. die Eigenschaft des Natriums, sich mit Campher zu einer beständigen Verbindung zu vereinigen, destillirten nun bis gegen 200° und fractionirten das Destillat in verschiedene Theile, ohne auch hierbei Verbindungen von ganz constantem Siedepunkt gewinnen zu können. Durch eine grosse Anzahl von wiederholten Fractionirungen liessen sich noch folgende drei Verbindungen abscheiden.

4) Das *Destillat zwischen* 164—167° lieferte mit überschüssigem Brom eine fast feste Verbindung, welche abgepresst und aus Alkohol krystallisirt in langen Nadeln von 224—225° Schmelzpunkt anschoss und die Zusammensetzung des *Tribromcumols,* $C_9H_9Br_3$, besass. Dass dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers, zeigt sich theils dadurch, dass letzteres, rein dargestellt, mit Brom eine der obigen Verbindung gleichende lieferte, theils dadurch, dass aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure dieselbe Nitroverbindung entstand, nämlich *Trinitropseudocumol*, feine, in Alkohol sehr schwerlösliche Nadeln von 230° Schmelzpunkt. Dagegen konnte man aus dem Cumol des Camphers das charakteristische Monobrompseudocumol nicht gewinnen, augenscheinlich weil die verunreinigenden Nebenproducte die Krystallisation desselben verhinderten.

5) Das *Destillat zwischen* 173 und 176°, wovon der grösste Theil zwischen 174 und 175° abgezogen wurde, enthielt noch Pseudocumol und hatte ziemlich genau die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$. Er lieferte mit Brom ein wenig Tribrompseudocumol und sonst nur flüssige Bromverbindungen. Die Angaben Riche und Bérard's, dass das Cumol aus Campher eine krystallisirende Dibromverbindung gebe, bezieht sich daher offenbar auf unreines Material.

Durch Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit Salpeter-Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, erhielt man eine halbflüssige Masse, die in Alkohol gelöst zuerst wenige Krystalle von Trinitropseudocumol, dann ein feines Krystallpulver und zuletzt Oeltropfen

lieferte. Durch wiederholtes Krystallisiren liess sich aus dem Mittelproduct *Trinitrocymol*, $C_{10}H_{11}N_3O_6$, in farblosen, perlglänzenden Blättchen gewinnen, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht sich lösten und bei 119° schmolzen.

Die Oeltropfen, welche später erstarrten, konnten in Nadeln von 69—69,5° Schmelzpunkt umkrystallisirt werden und schienen aus Di- und Trinitrocymol zu bestehen.

Mittelst rauchender Schwefelsäure ging das Kohlenwasserstoffgemisch in zwei Säuren über, deren Barytsalze ungleich löslich waren. Das schwerer lösliche Salz zersetzte sich bei 180°. Das leichter lösliche schied sich in schönen rhombischen Blättchen ab und hatte die Zusammensetzung des *cymolschwefelsauren Baryts*, $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + 3H_2O$ oder $+ 4H_2O$, die Zahl $3H_2O$ stimmt mit Sieveking's Analysen des Salzes der aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Säure.

Durch Schwefelsäure und Kalibichromat oxydirte sich das Kohlenwasserstoffgemisch leicht und gab mit Wasserdämpfen entweichende Essigsäure und in der Retorte zurückbleibende unlösliche Terephtalsäure.

Auch durch Salpetersäure trat leichte Oxydation ein und man erhielt eine nicht völlig zu reinigende Säure, deren Zusammensetzung am nächsten mit der der Toluylsäure zusammentraf, die aber wahrscheinlich durch Xylylsäure verunreinigt war.

Um die Identität des Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{14}$, aus dem Campher mit dem Cymol des Römisch-Kümmelöls festzustellen, hat Dr. Meusel die Derivate des letzteren genauer untersucht. Er erhielt aus dem bei 178—179° siedenden Cymol mittelst Brom nur dickflüssige Verbindungen, mittelst Schwefel-Salpetersäure Trinitrocymol von 118° Schmelzpunkt, Dinitrocymol und Dinitrotoluylsäure, mittelst rauchender Schwefelsäure die Verbindung Sieveking's und mittelst Salpetersäure Toluylsäure, identisch mit der aus Xylol resultirenden, von 177° Schmelzpunkt (Cannizzaro's Angabe 77 bis 79° ist wohl ein Druckfehler). Daraus leuchtet die Identität beider Kohlenwasserstoffe ein.

6) Das *Destillat von* 185—188° gab bei wiederholter Fraction einen Kohlenwasserstoff von 188° Siedepunkt, 0,887 spec.

Gew. bei 10⁰ und der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$, den die Vff. *Laurol* nennen. Es ist am besten gekennzeichnet durch seine *Bromverbindung*, $C_{11}H_{13}Br_3$, die aus Alkohol in prächtigen langen farblosen Nadeln anschiesst, bei 125⁰ schmilzt, in kaltem Weingeist wenig löslich ist und an kochende alkoholische Kalilauge kein Brom abtritt.

Schwefel-Salpetersäure verwandelt das Laurol in eine bei 84⁰ schmelzende Nitroverbindung, wahrscheinlich Trinitrolaurol.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht Laurol in eine Säure über, die nach Abdestilliren mit den Wasserdämpfen und auf verschiedene Art gereinigt dieselbe Zusammensetzung wie Xylylsäure hat, $C_9H_{10}O_2$ und von den Vff. einstweilen *Lauroxylylsäure* genannt wird. Sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus Wasser als undeutlich krystallinisches Pulver, aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten in harten Warzen aus. Schmelzpunkt 155⁰.

Ihr *Barytsalz*, $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen leicht löslichen farblosen Nadeln.

Das *Kalksalz*, $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, giebt prächtige Gruppen langer glänzender Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_2$, fällt als weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag, der dann in kleinen Warzen anschiesst.

Durch Kalibichromat und Schwefelsäure wird die Lauroxylylsäure weiter oxydirt und giebt dabei viel Essigsäure.

Aus den Beziehungen der Oxydationsproducte zu der Constitution der Benzol-Kohlenwasserstoffe ergiebt sich für das Laurol der Schluss, dass es ein Benzol sei, in welchem 3H durch Alkoholradicale ersetzt sind. Methyl-Diäthyl-Benzol kann es nicht sein, sonst müsste es Aethyltoluolsäure liefern. Es ist daher jedenfalls Dimethyl-Propyl-Benzol oder Cymol, in welchem noch 1 H durch Methyl ersetzt ist. Die durch Oxydation statttindende Umwandlung veranschaulicht sich dann so und ist analog der des Cymols

$$\underbrace{C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ C_3H_7\end{array}\right.}_{\text{Laurol}} + 9\Theta = \underbrace{C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ C\Theta_2H\end{array}\right.}_{\text{Lauroxylylsäure}} + 2C\Theta_2 + 3H_2\Theta;$$

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ C_3H_7\end{array}\right.}_{\text{Cymol}} + 9\Theta = \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ C\Theta_2H\end{array}\right.}_{\text{Toluylsäure}} + 2C\Theta_2 + 3H_2\Theta.$$

Ein Theil des austretenden Kohlenstoffs wird indess nicht vollständig, sondern nur zu Oxalsäure oxydirt.

Wie man sich die beschriebene Zersetzung des Camphers in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe vorzustellen habe, ist den Vff. unverständlich. Nur das behaupten sie, dass, so wie der Amylalkohol die in Würtz's Versuchen mit Chlorzink auftretenden mannigfaltigen Kohlenwasserstoffe lieferte, ohne verunreinigt zu sein, so auch der Campher diese zahlreichen Kohlenwasserstoffe als reiner Campher gegeben hat.

X.

Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl und Camphor.

Die Zusammensetzung des Terpentinöls und des ihm so nahe stehenden Camphors, deren innigste Beziehungen zur Reihe der aromatischen Körper längst feststehen, lässt jene beiden Körper als Mittelglieder zwischen der fetten und aromatischen Gruppe erscheinen. Denn legt man zum Terpentinöl 4H zu, so erhält man Diamylen (ein Derivat der fetten Körper), zieht man 2H ab, so ergiebt sich Cymol (aromatische Körper) und addirt man zu ihm $4H_2\Theta$, so hat man die Formel der Caprinsäure, wie aus Acetylen durch $+(H_4\Theta_2)$ Essigsäure wird.

Ob diesen formularen Beziehungen eine wirkliche entspreche, hat C. G. Wheeler experimentell zu erforschen gesucht und zwar, indem er denselben Weg wie Carius mit unterchloriger Säurelösung einschlug (Sill. Amer. Journ. **45**, No. 133, p. 48).

Terpentinöl und unterchlorige Säure in verdünnter wässeriger Lösung wirken sehr schnell auf einander ein, indem ein gelbes dickes Oel auf dem Boden sich absetzt. In der wässerigen Lösung befindet sich neben Quecksilberchlorid das bemerkenswertheste Product, welches durch Eindampfen verloren geht und desshalb durch Sättigen mit Kochsalz und Ausziehen mit Aether in letzteren übergeführt werden muss. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit wässeriger Salmiaklösung vom Chlorquecksilber und trocknet sie dann mit Chlorcalcium, worauf sie abgehoben und destillirt wird. Schliesslich hinterbleibt dann eine farblose durchsichtige klebrige Substanz, schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, völlig neutral, nicht unzersetzt flüchtig und von der Zusammensetzung $\text{Є}_{10}H_{18}Cl_2\Theta_2$. Sie ist also das directe Additionsproduct der beiden auf einander wirkenden Substanzen nach der Formel

$$\text{Є}_{10}H_{16} + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta = \text{Є}_{10}\begin{matrix}H_{16}\\H_2\end{matrix}\left.\right\}\begin{matrix}Cl_2\\\Theta_2\end{matrix}.$$

Der Vf. betrachtet es als das *Dichlorhydrin des* bisher noch unbekannten 4atomigen *Terpen-Alkohols* und es besitzt die strengste Analogie mit Neuhoff's Dichlorhydrin des Naphten-Alkohols. Der Zusammensetzung nach könnte man jenes Product auch für Bichlorcaprinsäure halten, aber dagegen sprechen die chemischen Reactionen, namentlich die Zersetzbarkeit der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat.

Den zu jenem Dichlorhydrin gehörigen Alkohol auf die jetzt gewöhnlichen Weisen aus ihm zu erhalten, gelang durchaus nicht. Dagegen gewann der Vf. mittelst Natrium einen Abkömmling, der unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, die Eigenschaften einer Säure von der Zusammensetzung $\text{Є}_{10}H_{16}\Theta_3$ besass. Nach den unkrystallisirbaren Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen hat die Basicität nicht festgestellt werden können und die Säure selbst, welche der Vf. *Hydrophoronyl-* oder *Oxycamphinsäure* zu nennen vorschlägt, ist ebenfalls nicht im krystallisirten Zustande, sondern als braunes Oel analysirt. Augenscheinlich ist diese Säure das Product einer complicirten Zersetzung, die man noch nicht durchschauen kann.

Während diess Dichlorhydrin nur einen sehr geringen Theil der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl ausmacht, ist das oben erwähnte gelbe Oel ein Gemisch von einfach- und dreifach-gechlortem Terpentinöl, zwischen denen keine einfache Scheidung thunlich ist.

Wenn Terpentinöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird, so bildet sich ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{18}Cl_2\Theta_4$, worüber der Vf. später mehr mittheilen wird.

Camphor und unterchlorige Säure in verdünnter Lösung wirken nur langsam auf einander. Die Folge der Reaction ist ein weisser krystallinischer mit einem Oel behafteter Körper, welches letztere mechanisch entfernt werden kann.

Die krystallinische Substanz besteht aus $\Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2$ und kann so entstanden gedacht werden

$$2(\Theta_{10}H_{16}\Theta) + 5HCl\Theta = 5H_2\Theta + \Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2.$$

Wird Campher mit concentrirter unterchloriger Säure behandelt, so verwandelt es sich sofort unter Erwärmung in eine dicke Flüssigkeit und nach einiger Zeit in eine harte Krystallmasse, das Hauptproduct der Einwirkung. Nebenher wird aber auch noch ein wenig andere Substanz gebildet, die in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Ausfällen mittelst Wassers kann man die krystallinische Masse reinigen und aus Alkohol umkrystallisirt besitzt sie die Zusammensetzung des *einfach gechlorten Camphors,* $\Theta_{10}H_{15}Cl\Theta$. Sie ist ein weisses krystallinisches in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Pulver, welches aus verdünntem Weingeist in kleinen undeutlichen Nadeln anschiesst. Schmelzpunkt 95° C. Bei 200° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Salzsäure und eines angenehm riechenden Sublimats. Geruch und Geschmack wie der des gewöhnlichen Camphors. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, von Salpetersäure wird sie nur schwer angegriffen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerfällt der gechlorte Camphor in *Oxycamphor* und eine neue organische Säure, die aus der wässerigen Lösung mittelst Aether ausgezogen werden kann und vom Vf. *Phoronylsäure* genannt wird.

Der *Oxycamphor* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 137° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unverändert sublimirbar und in Geruch wie Geschmack dem gewöhnlichen Camphor ähnlich. Er besteht aus $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht also in folgender Weise:

$$C_{10}H_{15}ClO + HKO = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Er hat dieselbe Zusammensetzung wie Berthelot's Camphinsäure, ist aber nur isomer mit dieser, nicht identisch.

Die *Phoronylsäure* ist ein Syrup, unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, riecht schwach wie Cumarin und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, ist also mit der Camphorsäure isomer. Ihre Alkalisalze sind unkrystallisirbar und sehr leicht löslich; das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen sein Ammoniak; die Salze der schweren Metalle, von denen das Bleisalz, $C_{10}H_{13}PbO_3$, analysirt wurde, sind unlöslich. Mit Kalk erhitzt liefert sie Phoron.

XI.

Einige Benzol- und Toluol-Abkömmlinge.

Als Ergänzung früherer Mittheilungen über diese Verbindungen (dies. Journ. **104**, 100) theilt R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 317) folgende Versuchsergebnisse mit.

Benzolschweflige Säure. 1) Verhalten gegen Wasser. Wenn dieselbe mit Wasser bis auf 130° erhitzt wird, so erhält man eine Lösung von Sulfobenzolsäure und eine Krystallmasse, welche der Vf. *Oxyphenylbisulfür* nennt. Dieses ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und scheidet sich aus letzterem bei freiwilliger Verdunstung in langen vierseitigen Nadeln mit 36° Schmelzpunkt aus. Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_2$.

Erhitzt man die Mischung von Wasser und benzolschwefliger Säure stärker als 130°, so erhält man nebenbei etwas Benzol und schweflige Säure. Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure bleiben selbst bei 160° unverändert.

Oxyphenylbisulfür wird durch Zink und Säure in Phenyl-

sulfhydrat übergeführt, $\text{Є}_{12}H_{10}S_2\Theta_2 + 6H = 2\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S +$ $2H_2\Theta$. Durch Brom wird es zu *Monobromoxyphenylbisulfür*, ein dickes gelbliches Liquidum, nicht in Wasser, leicht in Benzol und Aether löslich, von eigenthümlichem Geruch, welches in wässerigem Ammoniak sich ziemlich vollständig löst. Der ungelöste Theil bestand aus Phenylbisulfür, der gelöste aus Bromammonium und Sulfobenzolamid. Diese Art der Zersetzung ist nicht einfach erklärbar und der Vf. lässt es unentschieden, ob bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromsubstitut nicht erst das Amid der benzolschwefligen Säure und daraus durch Sauerstoff das der Benzolschwefelsäure entstehe. — Wenn Monobromoxybenzylbisulfür analog behandelt wird, und man verhütet Zutritt von Sauerstoff möglichst, so bildet sich Sulfotoluolamid und eine Substanz, die durch Salzsäure abgeschieden aus Wasser in kleinen Blättchen krystallisirt von 130—132° Schmelzpunkt; auch ein wenig Metabenzylbisulfür entsteht nebenher.

2) Verhalten gegen Kalihydrat. Erhitzt man benzolschweflige Säure mit Kalihydrat bis gegen 300°, so destillirt Benzol über und schwefligsaures Natron bleibt im Rückstand.

3) Verhalten gegen Chlor. Die mit Wasser übergossene benzolschweflige Säure verwandelt sich durch Chlor in Sulfobenzolchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5S\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + Cl_2 = HCl + \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_5S\Theta_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, welches mit dem aus sulfobenzolsaurem Salz und PCl_5 bereiteten identisch ist.

Sulfobenzolchlorür krystallisirt bei wenig Graden über 0° in grossen rhombischen Krystallen, die in mittlerer Temperatur schmelzen.

Das Sulfobenzolchlorür oder chlorbenzolschweflige Säure spaltet sich mit Wasser bei 130—140° in Chlorbenzolschwefelsäure und Oxychlorphenylbisulfür

$$3\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_4ClS\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_4ClS\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Є}_{12}H_8Cl_2S_2\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Das gereinigte Oxychlorphenylbisulfür bildet aus Alkohol kleine glänzende gelbliche rhombische Prismen, die in Wasser und Alkalien nicht, in Aether, Benzol und heissem Weingeist

leicht sich lösen, mit rauchender Schwefelsäure eine indigblaue, durch Wasser zu entfärbende Flüssigkeit und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat geben.

Sulfochlorbenzolbromür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4ClSO_2}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wenn chlorbenzolschweflige Säure unter Wasser mit Brom behandelt wird. Es scheidet sich aus Aether ölförmig ab, erstarrt aber nach und nach krystallinisch. Schmelzpunkt 52—53°. Durch Kalilauge wird es sogleich in Bromkalium und sulfochlorbenzolsaures Kali zerlegt.

Sulfochlorbenzolsäure giebt nach mehreren Versuchen kein Anhydrid, auch durch Schmelzen mit Kalihydrat kein Monochlorphenol.

Unter den Eigenschaften der sulfochlorbenzolsauren Salze, welche der Vf. früher mit Brunner und fast gleichzeitig Glutz (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 100 u. 181) veröffentlichte, finden sich Abweichungen, deren Ursache der Vf. zu ergründen sich vornahm. Die verschiedene Gewinnungsweise der Sulfochlorbenzolsäure, welche Glutz aus Phenol mit PCl_5 u. s. w., der Vf. mit Brunner aus Sulfobenzid mit PCl_5 darstellten, war nicht der Grund der Verschiedenheit, sondern er lag in anderen Umständen.

Glutz's Natronsalz, $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$, war aus Wasser krystallisirt,

Otto's Natronsalz, $3(C_6H_4ClNaSO_3) + 2H_2O$, war aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Als der Vf. aus Wasser krystallisirte, erhielt er ebenfalls das Salz mit H_2O.

Glutz's Barytsalz, $(C_6H_4Cl)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, war zwischen Fliesspapier,

Otto's Barytsalz, $(C_6H_4Cl)_2BaS_2O_6 + H_2O$, war an der Luft getrocknet.

Dabei aber findet Verwitterung statt. Ein ähnlicher Grund liegt für die Differenz in den Bleisalzen und den Kupfersalzen vor. Ueber Schwefelsäure verlieren beide einen Antheil Wasser und daher sind die Formeln Glutz's die der unveränderten Salze.

Chlorbenzol aus Phenol mittelst 1 Mol. PCl_5 darzustellen,

wie Glutz es that, gewährt nur sehr geringe Ausbeute, in der Retorte bleibt phosphorsaurer Phenyläther in Menge. Diess kommt wohl daher, dass das meiste des zu bildenden Phosphoroxychlorids sich mit unzersetztem Phenol in Salzsäure und phosphorsaurem Phenyläther umsetzt.

Phenylbisulfür vereinigt sich, wie G. Wheeler angiebt, in der That mit Brom zu Є_6H_5SBr, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, daraus anfangs ölförmig sich abscheidend und allmählich zu glänzenden Blättchen erstarrend.

XII.

Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge.

Mehrere der vom Toluol abstammenden oder zu ihm in naher Beziehung stehenden Verbindungen können nach Limpricht und Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 330) als Abkömmlinge eines Alkohols angesehen werden, der schon unter verschiedenen Namen von mehreren Chemikern dargestellt, aber mit anderen Augen angesehen worden ist. Ebenso sind schon mehrere Verbindungen bekannt, die als der Aether, das Sulfuret, das Chlorid dieses Alkohols gelten können.

Das Radical dieses Alkohols, welches die Vf. auch als Ausgangspunkt ihrer experimentellen Untersuchungen anwendeten, ist das *Toluylen*, $\text{Є}_{14}H_{12}$, jener von Laurent 1843 entdeckte und Stilben genannte Kohlenwasserstoff, der auf verschiedene, aber stets kostspielige oder umständliche Art gewonnen werden kann. Die Vff. bereiteten ihn nach Märker's Angaben aus dem Benzylsulfür oder -bisulfür, wobei man die reichste Ausbeute (etwa 10 p.C. vom angewandten Toluol) erhält.

Es wurde nahezu siedendes Toluol mit raschem trocknen Chlorstrom behandelt, das Destillat fractionirt und das zwischen 175 — 200° Uebergehende mittelst weingeistiger Schwefelkaliumlösung in Sulfüre verwandelt, welche nach Abdestillation des Weingeists durch Wasser ausgefällt wurden. Die erstarrte Masse destillirte man über freiem Feuer in nicht zu

grosser Hitze und verarbeitete das übergegangene Destillat (aus Toluol, Benzylsulfhydrat, Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal bestehend) durch Filtriren, Abpressen, nachmalige Destillation des Festen und endliche Krystallisation des letzten Destillats aus Weingeist. So erhielt man das Toluylen rein von den Eigenschaften, wie sie Märker (dies. Journ. **98**, 108) beschreibt.

Durch Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Toluylen in Dibenzyl über, $C_{14}H_{14}$. Ebenso das Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, und wenn dieses mit Weingeist und Natriumamalgam digerirt wird, fällt Wasser aus der Lösung Toluylen nebst Dibenzyl.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet Toluylen eine braune Lösung, die mit Baryt neutralisirt, ein durch Alkohol fällbares amorphes gelbliches Barytsalz liefert, $C_{14}H_{14}BaS_2O_8$. Die daraus abgeschiedene Säure ist ebenfalls unkrystallinisch und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$. In Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Toluylen verbindet sich direct mit Brom, aber es wird auch theilweis dadurch substituirend zersetzt, indem $C_{14}H_{11}Br$ entsteht. Das Additionsproduct bildet weisse seidenglänzende Nadeln, sehr wenig in kochendem absoluten Alkohol, besser in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol löslich. Schmelzpunkt 230—235°. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und $C_{14}H_{11}Br$. Letztere Verbindung erhält man auch aus ihm durch Behandlung mit Kalitinctur bei 120 bis 130°: $C_{14}H_{12}Br_2 + KHO = C_{14}H_{11}Br + KBr + H_2O$; ein Theil aber wird gänzlich entbromt nach der Gleichung: $C_{14}H_{11}Br + KHO = C_{14}H_{10} + KBr + H_2O$, und unter Umständen kann man alles Brom entfernen.

Durch weingeistiges Ammoniak wird bei 150° das Bromtoluylen in Bromammonium, Toluylen und wahrscheinlich Aldehyd zerlegt.

Mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt, liefert das Bromtoluylen ein gelbliches Oel und Toluylen. Ersteres setzt nach mehreren Wochen vierseitige Prismen von 95° Schmelzpunkt

und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ ab. Ob diese mit Benzil identisch, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Wird Bromtoluylen mit trockenem Silberoxyd und Xylol auf 140° erhitzt, so erhält man Toluylen und ein Oel von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_3$, welches trotzdem die Vff. für identisch mit dem obigen $C_{14}H_{10}O_2$ halten, welches aus der Zersetzung mit Wasser hervorging.

Mit Weingeist auf 150° erwärmt, zersetzt sich das Bromtoluylen in Toluylen und ein Oel, welches ebenfalls dasselbe zu sein schien, was bei der Zersetzung mit Wasser und Silberoxyd resultirte.

Einfach gebromtes Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, dessen Bildung oben angeführt ist, stellt eine hellgelbe ölige Flüssigkeit dar, in Weingeist und Aether löslich, bei der Destillation sich zersetzend.

Dreifach gebromtes Toluylen oder *gebromtes Bromtoluylen,* $C_{14}H_{11}Br_3$, entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn man deren ätherische Lösung mit Brom vermischt. Es scheidet sich aus Weingeist in weissen oder gelblichen Nadeln von 100° Schmelzpunkt ab. Der Destillation unterworfen, geben sie Brom, Bromwasserstoff, Bromtolan und *Tolan.* Mit letzterem Namen bezeichnen die Vff. den Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, welcher auch und zwar am reichlichsten durch lange anhaltendes Erhitzen des Bromtoluylens mit weingeistigem Kali entsteht (s. oben).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, bildet grosse farblose durchsichtige Krystalle, wenn es aus Aether, lange Säulen, wenn es aus Weingeist langsam, und Blättchen, wenn es aus Weingeist schnell krystallisirt wird. In Aether und heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem Weingeist weniger löslich. Schmelzpunkt 60°. Unverändert destillirbar.

Bromtolan, $C_{14}H_{10}O_2$, fällt sogleich nieder, wenn ätherische Tolanlösung mit Brom versetzt wird. Aus heissem Weingeist schiesst es in weissen Nadeln oder perlglänzenden Schuppen an. Schmelzpunkt 200—205°. Nicht unzersetzt flüchtig.

Essigsaures Toluylen, $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$. Durch Erhitzen von 2 Aeq. Silberacetat mit 1 Aeq. Bromtoluylen nebst etwas Eisessig auf 130° und Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser

erhält man Bromsilber und essigsaures Toluylen, welches anfangs braun und ölartig ausfällt, dann halbfest wird. Beim Uebergiessen mit wenig Weingeist löst sich die braune Substanz und es hinterbleibt eine weisse harte Krystallmasse, die man am besten aus mit wenig Weingeist vermischtem Xylol umkrystallisirt. Heiss gesättigt, setzt die Lösung während des Erkaltens weisse warzige Krystallkrusten ab, die man abpresst und im Vacuo trocknet. Sie haben die obige Zusammensetzung, schmelzen völlig bei 120° und zersetzen sich mit Kalitinctur in essigsaures Kali und Toluylenalkohol oder Toluylenäther.

Oxalsaures Toluylen, aus Bromtoluylen und Silberoxalat unter Xylol bereitet, gewinnt man als harzige Masse, wird diese in Alkohol gelöst und Ammoniakgas eingeleitet, so fällt Oxamid zu Boden und das Filtrat giebt verdunstet krystallisirten Toluylenalkohol.

Toluylenalkohol, $Є_{14}H_{14}Θ_2$. Der aus dem essigsauren (s. oben) Toluylen dargestellte Alkohol bildet, wenn er aus Aether oder Alkohol durch freiwilliges Verdunsten erhalten wird, ziemlich grosse farblose Krystalle von 112—122° Schmelzpunkt, die sich in Aether und starkem Alkohol sehr leicht, in verdünntem Weingeist weniger leicht lösen. Der aus dem oxalsauren Toluylen (s. oben) dargestellte Alkohol bildet rhombische Blättchen von 130° Schmelzpunkt, die aber sonst dieselben Eigenschaften wie der vorige besitzen.

Dieser Toluylenalkohol ist trotz des etwas abweichenden Schmelzpunkts identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn, denn er geht bei Behandlung mit Salpetersäure sofort in Benzoïn, $Є_{14}H_{12}Θ_2$, über, welches bei 130° schmolz (die Lehrbücher sagen 120°). Er scheint auch identisch zu sein mit Church's Dicresol (aus Bittermandelöl, Wasser und Natriumamalgam bereitet), ferner mit Claus' auf ähnliche Weise erhaltener Verbindung und endlich mit Hermann's Präparat aus Benzoësäure, Wasser und Natriumamalgam.

Toluylenäther, $Є_{14}H_{12}Θ_2$, erhielten die Vff. nur ein einziges Mal, als sie das essigsaure Toluylen mit weingeistigem Kali eine Zeitlang auf 120° erhitzt hatten. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, und kry-

stallisirt aus ersterem in grossen flachen, aus letzterem in feinen langen Nadeln von 58° Schmelzpunkt. — Wahrscheinlich ist er identisch mit dem Product, welches Zinin durch Behandlung des Benzoïns mit Salzsäure und Zink erhielt.

Ausser den bisher angeführten Verbindungen kann man mehrere anderweit bekannte als Abkömmlinge des Toluylenalkohols betrachten, dahin gehören das Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$, Märker's, ferner die von Fleischer aus dem Thionessal mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure dargestellte Verbindung, $C_{14}H_{10}O$, dann die von demselben Chemiker ebenfalls aus Thionessal mittelst Phosphorchlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und mittelst Schwefelsäure, $C_{14}H_{12}S_2O_8$, gewonnene.

XIII.

Notizen.

1) Ledererit = Gmelinit.

Das Mineral vom Cap Blomiston (Neu-Schottland), welches zuerst als eine neue Species, dann für Apatit, hierauf wiederum für eine besondere Species angesehen und mit dem Namen Ledererit belegt wurde, schien nach Hayes' Analyse (Sillim. Journ. 25, 78) Kalk-Analcim mit Apatit zu sein, bis Rammelsberg die Phosphorsäure nebst der nöthigen Menge Kali als Beimengung aus der Analyse verbannte und nur einen Kalk-Analcim übrig behielt.

Die amerikanischen Mineralogen hatten in jüngster Zeit den Ledererit unter die Species Gmelinit gestellt und sind darin durch Descloizeaux's Messungen unterstützt worden.

O. C. Marsh hat die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Identität schliesslich durch die Analyse zu erhärten unternommen und zu diesem Zweck neues Material holen müssen und zwar an einer neuen Fundstätte, da die alte erschöpft war. Es fand sich indessen nahe bei letzterer eine Anzahl Krystalle, deren Identität mit Ledererit Alger anerkannte.

Die Krystalle ($^1/_{10}$—$^1/_3$ Zoll im Durchmesser) sassen in Geoden des Mandelsteins, begleitet von Analcim und Quarz,

meist auf letzteren aufgewachsen. Die kleinsten waren farblos und fast durchsichtig, andere gelblich weiss oder schwach lachsroth und durchscheinend, alle kurze hexagonale Prismen mit pyramidaler Endigung, die Prismenflächen horizontal, die Pyramidenflächen parallel den Polkanten gestreift. Die Pyramiden hatten meistens den Typus von Rhomboëdern, deren abwechselnde Flächen in Ausdehnung sich wesentlich von den Nachbarn unterschieden. Härte = 4,5.

Die Analyse bot die auffallende Thatsache dar, dass das Mineral weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure aufschliessbar war, sie wurde daher mit schmelzender Soda einmal und mit Flusssäure ein zweites Mal bewerkstelligt. Das Resultat war

					Hayes
Kieselsäure	53,71	—	51,32		49,47
Thonerde	—	17,63	18,45		21,48
Kalk	—	6,52	6,40		11,48
Kali	—	0,80	3,48 (Verlust)		—
Natron	—	3,10			3,94
Phosphorsäure		Spuren			3,48
Wasser	17,98	—	20,35		8,58
	99,74		100,00	Eisenoxyd	0,14
				Fremdartiges	0,03
					98,60

Da die sonstigen Eigenschaften des Minerals denen des Gmelinits entsprachen und die Analyse auswies, dass die Phosphorsäure in Hayes' Versuch unwesentliche Beimengung sei, so wurde besondere Aufmerksamkeit auf die physikalische Durchmusterung verwendet und dabei stellte sich heraus, dass äusserst feine Quarzkrystalle durch dasselbe verstreut waren und nun war der Ueberschuss an Kieselsäure erklärlich. Wenn man daher von dem Sauerstoffgehalt der Basen aus den der Kieselsäure berechnet (nach der Annahme: er soll 1 : 2 sein), so sind nur 41,34 Kieselerde für die Basen nöthig, der Rest ist als Quarz abzuziehen und wenn man dann auf Grund hiervon die Rechnung aufmacht, so ergiebt sich nachstehende procentige Zusammensetzung, welche sehr gut mit der des Gmelinits und dessen Formel

$$({}^{1}/_{3}\dot{\text{N}}\text{a} + {}^{2}/_{3}\dot{\text{C}}\text{a})\ddot{\text{S}}\text{i} + \ddot{\text{A}}\text{l}\ddot{\text{S}}\text{i}_3 + 6\dot{\text{H}}$$

übereinstimmt.

$\dddot{Si}$	47,19
$\dddot{Al}$	20,13
$\dot{Ca}$	7,44
$\dot{K}$	0,91
$\dot{Na}$	3,54
$\dot{H}$	20,53

Demnach enthalten die Krystalle von Cap Blomiston 12,37 p.C. beigemengte Kieselerde.

(Sill. Amer. Journ. **45**, No. 132.)

---

2) Mineralanalysen.

Folgende schon bekannte Mineralien hat Burton von Neuem analysirt (Sill. Amer. Journ. **145**, No. 133, p. 34).

1) *Enargit* vom Colorado. Grauschwarz, spec. Gew. 4,43. Härte 3. Vollkommen spaltbar mit metallglänzender Bruchfläche. Auftretend in einem Gang mit Schwefelkies und Quarz. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	31,46	31,67
Kupfer	47,34	47,82
Arsen	17,67	17,93
Antimon	1,25	1,50
Eisen	1,17	0,91

entsprechend $\overset{I}{Cu}_3\overset{V}{As}$ = Plattner's Mineral von Peru und Field's Guayacanit von Chile.

2) *Jamesonit* aus der Sheba-Grube von Star City (Nevada). Derb bis fasrig, blauweiss, spec. Gew. 6,03, Härte 2,5. Begleitet von Quarz, Zinkblende und dem folgenden Mineral (Tetrahedrit). Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	19,06
Antimon	29,26
Blei	43,86
Silber	6,14
Kupfer	1,55
Eisen	0,05

entsprechend $\left(\begin{matrix}Pb\\Ag\\Cu\end{matrix}\right\} S\Big)_2 SbS_3$, d. h. der Formel des Jamesonits, nur mit dem Unterschied, dass hier ein sonst nicht beobachteter Silbergehalt vorliegt.

Es steht somit dieses Mineral dem Brogniartit nahe.

3) *Tetrahedrit*, aus der Sobo-Grube von Star City (Nevada). Derb, lichtgrau, spec. Gew. 5,0. Begleitet von Zinkblende, Quarz und Schwefelkies. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	24,35	24,54
Antimon	27,35	27,86
Kupfer	27,40	27,42
Silber	14,59	14,49
Zink	2,31	—
Eisen	4,27	—
Unlösliches . . .	0,35	0,56

Diese Zahlen stimmen nahezu mit denen Klaproth's und Rose's für den Tetrahedrit von Wolfach.

Die Analysen der drei genannten Mineralien wurden nach derselben Methode — Zersetzung im Chlorstrom nach H. Rose — ausgeführt.

---

3) Zur Elementaranalyse.

Herr Dr. Gintl in Prag (Sitzungsbericht der Wiener Akademie. April 1868) wurde von Herrn Prof. Dr. Rochleder aufgefordert, Versuche darüber anzustellen, ob sich nicht ein *durch Zusammenschmelzen* von saurem chromsauren *Kali mit feinpulvrigem* Kupferoxyd bereitetes Gemenge zur Verbrennung schwerer verbrennbarer organischer Substanzen eignen würde. Die angestellten Versuche ergaben sehr günstige Resultate, nur litt das Verfahren an dem Uebelstande, dass die durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd mit saurem chromsauren Kali erhaltene Masse äusserst schwer pulverisirbar war. Eine kleine Modification des Verfahrens lässt aber diesen Uebelstand völlig umgehen. Nachdem R. Otto*) die Anwendung des chromsauren Kupferoxyds zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen empfohlen hat, scheint es nicht überflüssig, *das in Anwendung gebrachte Verfahren zu veröffentlichen*, weil es bei gleicher Brauchbarkeit weit bequemer ausführbar erscheint. In das zur Verbrennungsanalyse bestimmte, gehörig adaptirte Rohr wird zuerst eine circa zwei Zoll lange Schichte von

*) Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mit chromsaurem Kupfer. Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 25.

grobem Kupferoxyd und hierauf eine etwa zolllange Schichte von geschmolzenem und wieder pulverisirten sauren chromsauren Kali (das man nach der Methode von Bunsen in einer gut verschlossenen Röhre vorräthig hält), hierauf die betreffende organische Substanz und endlich wieder eine etwa zolllange Schichte von Kupferoxyd gebracht. Mittelst eines gewöhnlichen Mischdrahts wird für eine innige Mengung der einzelnen Substanzen gesorgt, wobei natürlich die Vorsicht gebraucht werden muss, dass eine etwa zolllange Schichte von Kupferoxyd im hinteren Ende der Röhre frei von chromsaurem Kali bleibt. Endlich wird das Rohr auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd völlig beschickt und die Verbrennung ausgeführt. Die Resultate fallen selbst bei schwerverbrennlichen Substanzen sehr genau aus. Der Verlust an Kohlenstoff überschreitet nie die Gränze von 0,1 p.C. Hat man etwas mehr vom chromsauren Kali angewandt und zum Schlusse nicht genügend lang kohlensäurefreie Luft durch den Kaliapparat hindurch gesaugt, so fallen die Resultate für Kohlenstoff leicht etwas zu hoch aus, da die Kalilauge, wie bekannt, hartnäckig Sauerstoff zurückhält, der seine Entstehung der theilweisen Zersetzung des chromsauren Kalis verdankt. Indessen beträgt dieses Plus für Kohlenstoff gewöhnlich nicht mehr als 0,05 p.C. Die Vortheile, die diese Methode vor dem von R. Otto empfohlenen Verfahren voraus hat, liegen zumal darin, dass man hierbei die Darstellung des chromsauren Kupferoxyds, das R. Otto durch Fällen von salpetersaurem Kupferoxyd mit saurem chromsauren Kali bereiten lässt, sowie das lästige Auswaschen und endlich das ziemlich zeitraubende Trocknen des Präparats bei 100° C. erspart hat, ohne dass man hierbei auch nur auf einen der Vortheile verzichten müsste, die R. Otto für die Anwendung von chromsaurem Kupferoxyd hervorhebt, sowie dass namentlich bei schwefelhaltigen Substanzen sich die Bestimmung des Schwefelgehalts neben der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausführen lässt. Gegenüber der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd empfiehlt sich diese Methode vornehmlich durch geringere Kostspieligkeit, sowohl was das Material selbst, als auch die Schonung der Verbrennungsröhren anbelangt, sowie,

dass die Verbrennungen selbst weit leichter und ohne Anwendung von so hohen Temperaturen, wie sie chromsaures Bleioxyd nöthig macht, vor sich gehen.

---

4) Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen

hat L. Cailletet Versuche angestellt (Compt. rend. t. 65, p. 322).

Der Vf. fand, dass die von der Pflanze getrennten Blätter genau so wirkten wie die der unversehrten Pflanze und dass Blätter von ein und derselben Pflanze und von gleicher Oberfläche unter denselben Lichtquellen dieselbe Menge Kohlensäure aus identischen Gasgemischen zersetzen. Nur die grünen Theile der Gewächse hauchen unter Zersetzung der Kohlensäure Sauerstoff aus, der mehr oder minder mit Stickstoff gemengt ist; eine Hauptbedingung hierbei ist aber, dass sie unversehrt sind; denn beim Zerreiben derselben oder beim Erfrieren hört diese Eigenschaft auf. Schneidet man dagegen ein Blatt vorsichtig in kleine Stückchen, so beobachtet man noch die zersetzende Wirkung desselben auf Kohlensäure, weil jedes Theilchen noch alle anatomischen Elemente enthält. Zur Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen bedarf es einer Temperatur von $+10$ bis 15^0; es genügen aber nicht, um sie hervorzubringen, die dunklen Wärmestrahlen, wie sich der Vf. durch Anwendung einer Lösung von Jod und Schwefelkohlenstoff überzeugte, die nur die dunklen Wärmestrahlen durchlässt. Von den Resultaten, welche der Vf. bei der Untersuchung der Absorption der Pflanzen unter verschieden gefärbten Glasglocken erhielt, ist das merkwürdigste und von allen übrigen abweichende, dass im grünen Lichte die Pflanzen die Kohlensäure nicht zersetzen, sondern sogar wie im Dunkeln Kohlensäure aushauchen.

---

5) Eine neue Basis, welche sich aus der Cyanwasserstoffsäure darstellen lässt,

hat A. Gautier untersucht (Compt. rend. t. 65, p. 472).

Wenn man Chlorwasserstoff-Cyanwasserstoff mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so löst sich das Salz sofort oder nach kurzer Zeit auf und es tritt, wenn der Alkohol nicht im Ueberschuss vorhanden ist, eine sehr lebhafte Reaction ein. Um Explosionen zu umgehen, fügt man überschüssigen abgekühlten Alkohol hinzu, schmilzt den Kolben zu und lässt das Gemisch sich von selbst erwärmen; zuletzt unterstützt und beendigt man die Reaction durch Erwärmen auf 100°.

Nachdem man den Salmiak abfiltrirt hat, welcher sich immer durch die Wirkung von etwas Wasser bildet, unterwirft man die Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Man fängt die unter 20° übergehende aus Chloräthyl bestehende Portion auf und sammelt das bei 55° übergehende Product. Es ist unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch und verbindet sich mit Kali zu ameisensaurem Salz: die Flüssigkeit ist also ameisensaures Aethyloxyd. In der Retorte bleibt, nachdem der Alkohol verdampft ist, ein fester unter 100° schmelzender Rückstand, welcher, nachdem etwas beigemengter Salmiak durch Alkohol entfernt worden, beim Trocknen im luftleeren Raume kleine körnige farblose Krystalle gab von folgender Zusammensetzung $ЄH_5N_2Cl$. Die Substanz war sauerstofffrei. Diese Formel entspricht dem Hydrochlorat des Cyanammonium, $ЄNH,NH_3,HCl$, oder einem isomeren Körper. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 81°, verändert sich aber beim Schmelzen. Der Vf. glaubt, dass man durch Behandlung des oben beschriebenen Chlorürs mit Silberoxyd das Hydrat der Basis wird erhalten können. Ihre Salze lassen sich durch Doppelzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten. Das Platinsalz, $2(ЄH_5N_2Cl)PtCl_4$, bildet orangegelbe reguläre, in Wasser lösliche, in Alkohol wenig lösliche Krystalle.

6) Abietit.

In den Nadeln von *Abies pectinata* hat Rochleder (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Mai 1868) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, welche in ihrem Aeusseren viele Aehnlichkeit mit dem Mannit besitzt, von dem sie sich aber sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen als auch in der Zusammensetzung wesentlich unterscheidet: Letztere wird durch die Formel $\text{Є}_6H_8\Theta_3$ ausgedrückt.

Dieser Körper, Abiëtit genannt, enthält $H_6\Theta_3$ weniger als Mannit und $H_4\Theta_2$ weniger als Pinit und Quercit, er hat die Zusammensetzung des Phloroglucin plus H_2.

Seiner Zusammensetzung nach könnte der Abiëtit der Aether eines sechsatomigen Alkohols von der Zusammensetzung des Mannit sein.

---

7) Ueber die chemische Zusammensetzung der in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Schwämme.

Von

P. Kostytschef und **O. Marggraf.**

(Bullet. de St. Pétersbourg t. **13.**)

Unlängst hat Prof. Engelhardt*) durch zahlreiche Analysen nachgewiesen, dass die in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Hölzer wesentlich aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium zusammengesetzt sind. Prof. Engelhardt hat ferner gefunden, dass diese versteinerten Hölzer gleich zusammengesetzt sind, wie die mit ihnen zugleich vorkommenden Thierknochen und wie der den Sand in dem Apatitsandstein bindende Cement. Aus diesen Thatsachen folgerte Prof. Engelhardt, dass diese Hölzer in dem Sand zu der Zeit sich befanden, als durch ihn eine Auflösung der betreffenden Stoffe hindurchsickerte — eine Auflösung, aus welcher der Cement des Sandsteins und die die Hölzer petrificirende Masse sich abgesetzt hatte.

---

*) Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St.-Pétersb. t. **12**, p. 394.

Es war zu vermuthen, dass auch andere, in dem Apatitsandstein und in dem begleitenden Sande vorkommende, Versteinerungen eine ähnliche Zusammensetzung haben dürften. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt haben wir einige versteinerte *Schwämme*, die oft im Apatitsandstein vorkommen, analysirt, und zwar drei von verschiedenen Localitäten:

I. Versteinerten Schwamm aus Poliwanowo (Kromy, Gouv. Orel).

II. Desgl. aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk).

III. Desgl. aus Semenowka bei Kursk.

Bei der Analyse dieser Schwämme erhielten wir folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Hygroskopisches Wasser	0,22 p.C.	0,46 p.C.	0,31 p.C.
Unlösl. unorgan. Substanz (Sand)	6,32 „	19,35 „	9,77 „
Unlösliche organische Substanz	0,78 „	0,37 „	0,66 „
Kalk	47,99 „	40,43 „	46,62 „
Magnesia	0,47 „	0,44 „	0,46 „
Eisenoxyd	0,89 „	1,60 „	0,50 „
Phosphorsäure	29,84 „	25,79 „	28,69 „
Schwefelsäure	1,39 „	1,16 „	1,30 „
Kohlensäure	6,06 „	5,27 „	5,76 „

Die analysirten Schwämme enthielten noch Fluor.

Lassen wir den Sand als unwesentlichen Bestandtheil weg und berechnen die Hauptbestandtheile auf Procente, so erhalten wir folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Hygroskopisches Wasser	0,23 p.C.	0,57 p.C.	0,34 p.C
Unlösliche organische Substanz	0,83 „	0,48 „	0,74 „
Kalk	51,23 „	50,44 „	51,67 „
Magnesia	0,50 „	0,48 „	0,51 „
Eisenoxyd	0,96 „	1,99 „	0,56 „
Phosphorsäure	31,75 „	31,97 „	31,78 „
Schwefelsäure	1,48 „	1,46 „	1,44 „
Kohlensäure	6,47 „	6,57 „	6,38 „

Aus diesen Analysen ersieht man, dass die versteinerten Schwämme von verschiedenen Localitäten gleich zusammengesetzt sind, und zwar genau wie die von Prof. Engelhardt analysirten versteinerten Hölzer und Knochen aus derselben Formation.

XIV.

Mittheilungen aus dem Eldenaer physiologisch-botanischen Institute.

1) Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner.

Von

Dr. Carl Jessen.

Das Stärkemehl ist in den meisten neueren Handbüchern der Chemie trotz der ungeheuern Literatur, welche sich darüber (z. B. in Gmelin's Handb. d. Chemie, Bd. 7) vorfindet, so stiefmütterlich und grossentheils auch so irrational behandelt, dass den Bedürfnissen der Pflanzenphysiologie dadurch in keiner Weise Genüge geleistet wird. Der Hauptgrund dafür liegt in dem Umstande, dass die Chemiker meistens das ganze Stärkemehlkorn zum Gegenstande ihrer Darstellung gemacht und als chemisch einfachen Körper behandelt haben. Dieser Irrthum lässt sich hauptsächlich auf die Darstellungsweise zurückführen, welche Payen in verschiedenen Abhandlungen und am ausführlichsten 1838 in Ann. des sc. naturell. Bot. 2. serie. **10**, p. 5 etc. gegeben hat. So sorgfältig Payen aber auch die Literatur gesammelt, so wenig hat er doch darin Recht, dass er, Fritzsche zumeist folgend, die von Guérin-Varry kurz zuvor erkannte Zusammensetzung des Stärkekorns aus drei verschiedenen Substanzen läugnet. Ihm sind leider nicht bloss die meisten Chemiker, sondern auch manche Pflanzenphysiologen nachgefolgt, so dass es erst der wiederholten Bestätigung der Angaben Guérins bedurft hat, welche in Deutschland besonders durch Delffs*), Maschke**), Reinsch***), mich†), Fr. Schultze und seinen Assistenten Dragendorff††) bis zur

*) Delffs, die reine Chemie in ihren Grundzügen, 2. Aufl., 1845, **2**, 29 und Pogg. Ann. **109**, 648.

) Dies. Journ. **56, 409; **61**, 1.

***) Jahrb d. Pharm., 1. Reihe, **30**, 65.

†) Pogg. Ann. **106**, 497; **109**, 361; **122**, 482.

††) Henneberg, Journ. d. Landwirth. 1862, Neue Folge, **7**, 206.

Aufhebung auch des entferntesten Zweifels geliefert worden ist. Einigen Pflanzenphysiologen erscheint freilich der nunmehr unläugbare Nachweis von Zellmembranen in dem Stärkekorn so ungelegen und so wenig mit ihrer Theorie der Zellbildung vereinbar, dass der Vertreter dieser Richtung, Hofmeister, es vorgezogen hat, in seinem neuesten „Lehrbuche der Botanik, 1867" seinen Lesern alle diese nunmehr seit mehreren Jahren abgeschlossenen Untersuchungen einfach — zu verschweigen.

Wenn nun auch ein sicherer Abschluss über die chemischen Hauptbestandtheile des Stärkekorns in qualitativer Beziehung erzielt ist, so bleibt doch noch die quantitative Zusammensetzung aus den drei Hauptbestandtheilen und ausserdem der Antheil mancher bisher mit geringer Sicherheit festgestellten Nebenbestandtheile ganz zweifelhaft, ja auch die Elementaranalysen unterliegen noch manchem Bedenken, kurz es ist noch genug Raum für Arbeit hier übrig. Daher wird es wohl nicht überflüssig erscheinen, wenn ich in wenige Sätze das zusammenfasse, was über die chemische Natur des Stärkemehls wirklich festgestellt ist, und zugleich einige Punkte andeute, auf welche fernere Untersuchungen über diesen in der Pflanzenphysiologie und Technik so wichtigen Stoff gerichtet werden sollten.

Zunächst ist es freilich nöthig aufzuräumen, denn wie schon ein Blick auf die in Gmelin's Handbuch aufgenommenen Excerpte beweisst, bildet die Hauptmasse der Literatur ein fast unentwirrbares Chaos. Sie ist freilich wissenschaftlich fast werthlos, insofern sie einen mechanisch zusammengesetzten Körper als chemisch einfachen Stoff beschreibt. Es ist in der That ebenso, als wollte ein Chemiker z. B. ein ganzes Samenkorn als einfachen Stoff untersuchen und beschreiben. Das Resultat kann nicht anders als ein confundirendes sein. Ganz dasselbe gilt von der überall so besonders betonten Kleisterbildung. Auch dieser liegen nicht bloss chemische, sondern chemische *und* mechanische Vorgänge zu Grunde. Es ist daher ganz falsch, dieselbe als ein besonderes chemisches Merkmal der Stärke zu betrachten. Erst wenn die chemische Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile ver-

schiedener Stärkesorten vergleichend festgestellt ist, darf man aus dem verschiedenen Verhalten des Kleisters Folgerungen ziehen. Das wenige wirklich Brauchbare in den früheren Arbeiten muss desshalb einzeln zusammengelesen werden, denn die genauesten Arbeiten sind meist die, welche am wenigsten Aufmerksamkeit gefunden haben.

1) Die Stärkemehlkörner bestehen hauptsächlich aus 3 verschiedenen Bestandtheilen, nämlich:

1) *Hüllen* oder *Zellhäuten,* welche in (kaltem und heissem) Wasser unlöslich sind (Amidine tégumentaire Guérin);

2) *Stärke,* welche in kaltem Wasser *löslich* ist, *Amylogen* (nach Delffs, Amidine Guérin-Varry);

3) *Stärke,* welche in kaltem Wasser *unlöslich,* in heissem (von über 55—80° C.) löslich ist, *Amylin* *) (Amidine soluble Guérin) (nach Guérin, Maschke, Delffs, Melsens, Fr. Schultze).

2) An sonstigen Bestandtheilen sind im Stärkekorn bisher angegeben: Dextrin (im Weizen von Maschke), Chlorophyll und Wachs (in der Kartoffel von Guérin), Stickstoff 0,1—0,25 p.C. (von Dean), weisses in Alkohol lösliches Fett (0,001 p.C. bei der Kartoffel, 0,005—6 p.C. beim Weizen, von Rousseau). Die Menge dieser Bestandtheile scheint eine sehr geringe, da die meisten Analysen sie gänzlich mit Stillschweigen übergehen. Doch ist die Untersuchung hierüber weit davon entfernt, abgeschlossen zu sein.

3) Die Zellhäute bilden nur wenige Procente des Stärkekorns (2,96 p.C. nach Guérin, 5,7 p.C. bei der Kartoffel, 3,1 bei Maranta, 2,3 beim Weizen Fr. Schultze, nach den älteren Angaben von Payen et Persoz gar nur 0,4—0,8 p.C.). Wie es scheint werden dieselben bei länger fortgesetztem Kochen mehr oder weniger aufgelöst.

4) Die *Hauptmasse des Stärkekorns* besteht aus den erwähnten beiden Formen der *Stärke.* An Amylogen soll darin 58,68 p.C., an Amylin (Amidine soluble) 38,38 p.C. nach

*) Diesen Namen erlaube ich mir zur Unterscheidung vorzuschlagen.

Guérin enthalten sein. Neuere Analysen fehlen; wahrscheinlich ist die Menge des Amylogens eine bedeutend geringere.

5) Die *Stärke* wird in beiden Formen durch Jodlösung *blau* gefärbt, ohne ihren Charakter in Bezug auf Löslichkeit zu ändern.

6) Die *Zellhäute* oder Hüllen verhalten sich wie andere Zellhäute, als *Cellulose,* erscheinen zwar in Jodlösung oft wegen fest anhaftender Stärke anscheinend blau gefärbt, zeigen aber, wenn diese Stärke durch Kochen mit vielem Wasser oder durch chemische Umwandlung entfernt ist, *nur bei Zusatz von Chlorzink, Schwefelsäure* u. dergl. eine *blaue* Färbung.

7) Nicht nur bildet eine ringsgeschlossene, mehr oder weniger kugelförmige *Zellhaut* die äusserste Umkleidung des Stärkekorns, sondern auch seine einzelnen Schichten werden durch eben so gestaltete, aber nach innen zu immer kleiner, *in einander geschachtelte Zellhäute* von einander getrennt.

8) Die *lösliche Stärke,* Amylogen, lässt sich durch Zerreiben der Stärkekörner (im Achatmörser oder unter Sandzusatz im Porcellanmörser) mit kaltem Wasser isolirt darstellen. Sie scheint besonders die innersten der inneren Zellhäute auszufüllen, denn dort sieht man an trockenen Stärkekörnern eine unter Umständen mit Luft sich füllende Lücke und sternförmig (radial) verlaufende Risse in Folge des Austrocknens auftreten, während die äusseren Schichten wenig verändert erscheinen. Auch steht fest, dass die innersten Schichten die jüngsten sind.

9) Das *Amylin* oder die in kaltem Wasser unlösliche Stärke kennen wir nur in der Mischung mit Amylogen, welche beim Behandeln der Stärkekörner mit heissem Wasser in der Lösung sich findet. Sie fällt aus heisser concentrirter Lösung in Form überaus kleiner, nur mikroskopisch wahrnehmbarer Körnchen nieder. Dieselben Körnchen entstehen auch beim Abdampfen stark verdünnter Lösungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wobei sie zu festen dünnen Häuten verkleben, und beim Austrocknen an der Luft, wobei die oberflächlichen Schichten ebenfalls sehr fest und dicht werden, so dass das Austrocknen der unteren Schichten dadurch gehindert wird.

Diese Niederschläge und Häute sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich.

10) Auch das Amylogen bildet beim Abdampfen ähnliche, nachher ebenfalls nur in heissem Wasser lösliche Körnchen, welche sich indess nicht als Häute an der Oberfläche, sondern nur an den Wandungen und auf dem Boden als hautartiger dünner Ueberzug ansetzen (Jessen).

11) Diese Körnchenbildung findet innerhalb der Hüllen statt (Maschke), wenn die angewandte Temperatur den zur Auflösung erforderlichen Hitzegrad nicht übersteigt, denn im andern Falle werden die Hüllen der Stärkekörner durch die bei der Auflösung aufgenommene Wassermenge zersprengt und das Amylin vertheilt sich (mit dem Amylogen) im heissen Wasser. Ist die Wassermenge eine geringe, so findet auch hier beim Abkühlen die Körnchenbildung statt. Die Körnchen reissen dann die zerrissenen Hüllen mit herab, schliessen sie ein und bilden so ein klebrig-schlüpfriges Gemenge, bekannt unter dem Namen *Kleister*.

12) Der *Kleister* ist also weder ein einfacher Stoff, noch eine chemische Verbindung, sondern ein *mechanisches Gemenge*, das alle Bestandtheile des Stärkekorns einschliesst.

13) Durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen auf 100 bis 140° mit oder ohne Wasser (besonders unter Luftabschluss), sowie durch Einwirkung starker Säuren und verschiedener Alkalisalze wird das Amylin aufgelöst ohne später wieder in die unlösliche Form zurückzukehren (Maschke, dies. Journ. **61**, 1). Bei noch längerer Einwirkung dieser Agentien geht es, besonders bei Erwärmung, sammt dem Amylogen in Dextrin und Stärkezucker über.

14) Die Hüllen werden durch das sich auflösende Amylin bedeutend aufgetrieben (quellen auf), ehe sie platzen. Ausser diesem mechanischen Processe kommt kein Aufquellen der Stärkesubstanz vor.

15) Durch verschiedene Stoffe wird die Stärke innerhalb der Hüllen in Dextrin umgewandelt und es bleiben die letzteren unverletzt zurück, so durch Diastase (Proust 1817, Payen et Persoz 1834), Speichel (Mialhe, Lassaigue, Naegeli), Pepsin (Melsens), Mineralsäuren, die mit Wasser oder besser

mit Kochsalzlösung stark verdünnt sind. Am zweckmässigsten wird 1 Th. Stärkemehl mit 30—40 Th. concentrirter Kochsalzlösung, welche mit 1 p.C. wasserfreier Salzsäure versetzt ist, 2—4 Tage bei 60° digerirt (Fr. Schultze. Henneberg, Journ. f. Landw. Neue Folge, 7, 1862, p. 214).

16) Das Amylogen geht sehr leicht und zwar viel leichter als das gelöste Amylin in Dextrin über. Die Umwandlung tritt in der reinen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon nach 2—3 Tagen ein.

17) Ob das Amylogen und Amylin verschiedener Stärkemehlsorten unter sich verschieden sind oder nicht, ist gänzlich unbekannt. Die bisher (besonders bei Zusatz von verdünnter Salzsäure, siehe Gmelin, 7, 544, No. 11, Albers Jahresber. d. Chem. 1862 und Chem. Centralbl. 1864, 413) beobachteten Unterschiede in der Beschaffenheit des Kleisters, sowie in der zum Aufplatzen der Hüllen erforderlichen Temperatur (Lippmann, Jahresber. 1864, 714) sind vielleicht allein aus verschiedener Festigkeit der Hüllen zu erklären.

18) Sowohl das Amylogen wie das Amylin gehen mit einigen Stoffen (Jod, Eisessig, Gmelin 7, 544, No. 14, Salpetersäure nach Béchamp, Jahresber. 1862) Verbindungen ein, ohne in Bezug auf die Löslichkeit eine Veränderung zu erfahren, durch andere wird dieser Unterschied beider aufgehoben und sie in lösliche oder unlösliche Form übergeführt.

19) Beide Stoffe können (nach allen Beobachtungen) unverändert nicht aus dem unverletzten Stärkekorn austreten, dagegen treten viele Stoffe in wässeriger Lösung in dasselbe ein.

Die chemische Beschaffenheit der Hüllmembranen ist durch die verschiedensten Beobachter nun hinlänglich festgestellt. So lange man dieselben nur in dem Zustande kannte, dass ihnen unvollständig gelöste Reste des Amylins anhingen, konnte man sie, weil sie mit Jod eine blaue Färbung anzunehmen schienen, für modificirte Stärke halten und die eingeschachtelten Zellhäute als dichtere Stärke-Schichten zu deuten suchen, seitdem aber in ihnen ein chemisch differenter, gegen Lösungsmittel u. s. w. sich abweichend verhaltender

Stoff erkannt worden, ist das nicht mehr möglich. Zu welch verwirrenden Ansichten jene ältere Ansicht führen kann, zeigt Naegeli's kolossales und doch im allgemeinen, fast 400 Quartseiten füllenden Theile, so resultatloses Werk (die Stärkekörner, 1858). Die Zellmembranen des Stärkekorns sind zart und ohne Verdickungsschichten, so dass sie das vorzüglichste Material für die Elementaranalyse der Cellulose darbieten dürften, wenn man zu ihrer Isolirung eine Methode anwendet, welche nicht zersetzend auf sie einwirkt. Wenn man freilich die sonst so vorzügliche Methode von Fr. Schultze anwendet und die Stärkekörner, welche ja schon bei der Darstellung im Grossen in sauren gährenden Lösungen lange digerirt worden waren, zuerst in einer $2^1/_2$—5 procentigen alkoholischen Kalilösung (10 Th. auf 1 Th. Stärke) 18—30 Stunden bei 100° digerirt, um alle Verunreinigungen zu entfernen, und dann wieder in einer concentrirten Kochsalzlösung mit Zusatz von 1 p.C. wasserfreier Salzsäure (30—40 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. Stärke) 2—4 Tage lang bei 60° digerirt, so darf man die Membranen nicht für ganz unverändert ansehen. Die Folgerung, dass die Zellmembran der Stärkekörner eine Uebergangsform zwischen Cellulose und Stärke sei, weil sie, nachdem sie alle diese Processe durchgemacht hat, bei Zusatz von verdünnter Chlorzinklösung und bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren oder mit (heissem?) Wasser durch Jod blau gefärbt wird und in heissem Wasser aufquillt, ist daher keineswegs gerechtfertigt*). Auch hat ja Mohl schon nachgewiesen (Bot. Zeit. 1847, p. 497), dass nach ähnlicher Behandlung mit Kali und Säuren fast alle Zellmembranen sich schon allein mit Jod bläuen**).

*) Vergl. Dragendorff, Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Rostock in Henneberg, Journ. d. Landw. 1862. Neue Folge, 7, 206.

**) Es würde hier zu weit führen, weiter auf die Frage einzugehen, was eigentlich unter Cellulose zu verstehen sei. Darüber kann nach allen neueren Untersuchungen ja kaum mehr ein Zweifel sein, dass die Zellwände alle, oder fast alle, aus mehreren ähnlichen Stoffen zusammengesetzt sind. Unzweifelhaft ist diess für die verdickten Zellwände, welche die Baumwolle und die Bastfasern, das gewöhnlichste Material der Untersuchung, bilden.

Unter dem Mikroskope beobachtet man das Aufplatzen der einzelnen Hüllen, wie schon Maschke empfahl, durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zum trocknen Stärkemehl, das noch besser vorher mit Jodtinctur gefärbt und wieder abgetrocknet ist. An den nach Fr. Schultze's Methode behandelten Stärkekörnern sind die inneren wie die äusseren Zellhäute vollständig erhalten und deutlich. Dasselbe findet meist bei den übrigen unter No. 14 aufgeführten Lösungsmitteln mehr oder minder statt. Man erkennt dadurch auch, dass das Aufquellen und Platzen der Hüllen nicht durch die Hitze, sondern nur durch den Druck veranlasst wird, welchen die Auflösung des Amylins und die dadurch bedingte Wasseraufnahme ins Innere des Stärkekorns von innen her auf die Hüllen ausübt.

Ueber die Natur, Zusammensetzung und Eigenschaften des Amylogens wissen wir ausser den Reactionen, welche Delffs (Pogg. Ann. **109**, 648) mitgetheilt hat, fast gar nichts. Dass dasselbe sich anders verhält, als die Mischung von gelöstem Amylin und Amylogen, welche durch Kochen des Stärkemehls entsteht, muss Jedem auffallen, der damit zu thun hat. Ob seine chemische Zusammensetzung dieselbe ist wie die des Amylins, ist gänzlich unsicher. Die quantitative Bestimmung beider Stoffe im Stärkekorn ist überaus schwer, da wir keine Methode kennen, das Amylin sämmtlich, ohne theilweise Auflösung der Häute befürchten zu müssen, rein zu erhalten oder das Amylogen vollständig auszuziehen. Denn selbst bei dem sorgfältigsten Zerreiben mit kaltem Wasser entgehen stets eine Menge von kleineren und leicht auch von grösseren Stärkekörnern dem Zertrümmern. Die sogenannte lösliche Stärke von Maschke und Béchamp, Amidine von Saussure, Amidolin von Fr. Schultze ist aber jedenfalls grösstentheils Amylin.

Hierbei auf die Frage einzugehen, ob man alle in einander unter Umständen übergehenden Stoffe von dem flüssigen Dextrin bis zur festesten Zellhülle als einen Stoff mit Zwischenformen oder als mehrere nahe verwandte Stoffe verschiedener Art bezeichnen soll, würde zu weit führen. Die Pflanzenphysiologie bedarf für die neben einander auftretenden Formen

dieser Stoffe verschiedener Namen und wird sie sich nicht nehmen lassen, ehe die Chemie die Unterschiede und die Ursachen der verschiedenen Formen dieser nach den jetzigen Untersuchungsmethoden isomeren Stoffe einmal aufgefunden hat. Damit dürfte es aber noch gute Wege haben.

Ob und welche Stoffe ausserdem im Stärkekorn noch vorhanden sind, dürfte schwierig zu entscheiden sein. Alle aufgeführten Stoffe sind eigentlich nur gelegentlich erwähnt, ohne dass dabei viel Rücksicht auf die Lösung der Frage genommen ist, ob die Stoffe etwa nur äusserlich anhaften oder wirklich im Innern der Stärkekörner einen ständigen Bestandtheil ausmachen. Der Umstand, dass das Stärkemehl nur durch chemische Einwirkung rein gewonnen werden kann, setzt dieser Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegen, denn welcher Stoffaustausch dabei zwischen dem Inhalt des Stärkekorns und der umgebenden Flüssigkeit stattfindet, wird sich ohne Mühe nicht feststellen lassen. Dazu kommt die leichte Zersetzbarkeit des Amylogens zumal in etwas unreinen Lösungen, die Feinheit der Körnchen, welche aus dem Amylin (und den Hüllen) beim Reiben entstehen, durch die meisten Filter hindurchgehen und so manche Beobachter getäuscht haben, ferner die Umänderung der Stärke in Dextrin oder verwandte Stoffe, sobald beim Austrocknen ein nur etwas erhöhter Temperaturgrad angewendet wird.

Darin, dass die Verbinduug mit Jod eine wirkliche Verbindung ist, kann man, wie mir scheint, Payen nur zustimmen. Die Zahl der abweichenden Reactionen ist ja so gross, dass eigentlich Niemand einen Zweifel hegen kann. Hier scheint, ebenso wie bei der lange so hartnäckig geläugneten Auflöslichkeit des Amylogens, die Vermengung der verschiedenen Bestandtheile des Stärkekorns hauptsächlich die sonst ganz unbegreiflichen Zweifel veranlasst zu haben. Für die Behandlung des Amylogens bietet ein Zusatz von Jodwasser den grossen Vortheil, dass dadurch die Zersetzung der Lösung und die Verklebung der Filter fast ganz beseitigt und die Bildung des Niederschlags beschleunigt wird, während das Jod beim Abdampfen sich verflüchtigt, ohne, wie es mir scheint, einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Substanz auszuüben.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass etwa folgende Punkte hauptsächlich eine erneuerte Untersuchung von Seiten der Chemiker verdienen.

1) Die relative Menge der verschiedenen Hauptbestandtheile des Stärkekorns ist (und zwar für verschiedene Sorten) festzustellen. Dabei kann das Verfahren von Fr. Schultze für die Cellulose (Hüllen) gewiss mit Erfolg angewandt werden, obschon das Bedenken nicht ganz von der Hand zu weisen ist, ob dabei nicht die zartesten Zellhüllen ganz und die anderen theilweise aufgelöst oder angegriffen werden.

2) Eine Methode für die Scheidung der beiden Stärkeformen, Amylogen und Amylin ist ausfindig zu machen. Vielleicht bieten die Verbindungen mit Jod, Eisessig oder dergl. die Mittel zur sicheren Trennung und quantitativen Bestimmung dar.

3) Die Beschaffenheit und Menge der in geringeren Mengen anwesenden Nebenbestandtheile muss bei verschiedenen Stärkemehlsorten untersucht werden. Von besonderer Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie wäre es, die An- oder Abwesenheit von stickstoffhaltigen (Proteïn-) Verbindungen festzustellen.

4) Die noch ganz fehlende Elementaranalyse der löslichen Stärke, sowie des Amylins ist durchaus erforderlich, namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob nicht geringe Mengen organischer oder (wie nach Ritthausen bei den Proteïnverbindungen) unorganischer Substanz vorhanden, welche die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verursachen.

5) Die Elementaranalyse der Zellhäute der Stärkekörner würde von besonderen Interesse sein. Insbesondere wäre aber festzustellen, ob durch eine solche Behandlung mit Alkali oder Säuren, welche ein Bläuen derselben mit blosser Jodlösung zur Folge hat, derselben Stoffe entzogen werden, welche in den durch blosses kurzes Kochen isolirten Zellhäuten vorhanden sind.

6) Die Verschiedenheit oder Gleichheit der beiden Stärkestoffe, sowie eventuell der Häute in verschiedenen Stärkemehlsorten wäre festzustellen, namentlich in Bezug auf die für den Kleister gefundenen Verschiedenheiten.

7) Die Untersuchung, ob durch die üblichen Proceduren der Stärkebereitung und das Trocknen derselben Umänderungen in dem Inhalte und namentlich auch in den Eigenschaften der beiden Stärkestoffe eintreten, lässt sich nicht abweisen.

8) Endlich wird die Einwirkung der verschiedensten Stoffe auf jeden einzelnen Hauptbestandtheil des Stärkekorns aufs Neue zu untersuchen sein, um dem bisherigen Chaos solcher Untersuchungen zu entgehen und endlich sicheren Boden zu gewinnen. Namentlich dürfte sich schon bei Entfernung der Cellulose-Häute manche Erscheinung der Zersetzung und Umwandlung einfacher Abdrücke gestalten und somit leichter erklären lassen.

XV.

Ueber Catechu und Catechugerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die Bestandtheile des Catechus und insbesondere die in demselben auftretende Catechugerbsäure sind bis jetzt theils unvollkommen, theils gar nicht bekannt. Zwar haben in dieser Richtung schon Berzelius, Delffs, Strecker und Neubauer verdienstliche Mittheilungen gebracht und obiger Ausspruch hat für die Catechugerbsäure nur so weit seine Bedeutung, als deren Existenz wohl ausser Zweifel, allein uns jeder tiefere Einblick in das innere Wesen, über die Zusammensetzung und Entstehungsweise derselben völlig mangelte. Fast zweifellos erscheint es, dass die Catechusäure, wenn ich so sagen darf, die Muttersubstanz ist, aus welcher die übrigen den Catechu bildenden Stoffe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstehen und gerade desshalb war eine genaue Kenntniss dieses letzteren Körpers um so mehr ein Erforderniss, weil durch ihn ein fester Ausgangspunkt geschaffen wird, von welchem sich Betrachtungen und Schlüsse ungezwungen geben lassen: Es ist nicht zu verkennen, dass sich den Arbeiten zur Erforschung über

die Natur der Gerbstoffkörper ganz besondere Schwierigkeiten entgegen stellen, denn da man bei denselben nur auf neutrale Trennungsmittel angewiesen ist, weil saure wie basische Agentien je nach Temperatur und Luftzutritt Umsetzungen veranlassen und insbesondere hier alle die Zersetzungsproducte der Catechusäure amorph sind, also die Krystallisation nicht einmal den Weg zur Reindarstellung der Producte bietet, weil ferner in diesem speciellen Falle die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der einzelnen vorkommenden Stoffe durch ihr gemeinsames Auftreten Aenderungen erleidet bis hinauf zu der Catechusäure selber, so bleibt keine andere Wahl übrig, um sich über die Reinheit der gewonnenen Präparate Gewissheit zu verschaffen, als die nach der immer wiederholten Darstellung erzielten Stoffe durch die Elementaranalyse zu untersuchen und mit der Zusammenstellung der erlangten übereinstimmenden Zahlen den noch herrschenden Zweifel zu heben. Die in dieser Arbeit aufgeführten Zahlen sollen den Beweis liefern, dass ich es selber an Zweifel nicht fehlen liess und dass es mir vor allem um Erreichung der Wahrheit zu thun war; in zweiter Linie werden sie dann zeigen, dass allerdings ein Zusammenhang zwischen den hier auftretenden Körpern besteht und dass die Catechusäure in der That das Anfangsglied in der Reihe der Körper ist, welche die Bestandtheile des Catechus bilden, von welcher sich die Catechugerbsäure, das Catechuretin, wie die Rubin- und Taponsäure u. s. w. nur als Derivate annehmen lassen. Ich theile im Nachstehenden das Verfahren mit, nach welchem ich zu Körpern von bestimmtem Zahlenausdrucke in der Procentzusammensetzung gelangt bin.

Zerriebener Catechu des Handels wurde mit kaltem Wasser erschöpft, die gesammelten Auflösungen von dem unlöslichen Rückstande von roher Catechusäure, Blättern etc. durch Filtration getrennt und das Filtrat im Wasserbade abgedampft und scharf ausgetrocknet. — Ich bemerke, dass wenn ich in dieser Arbeit noch weiter von Catechu spreche, ich stets dieses gereinigte Extract verstehe. — Der spröde Rückstand wurde fein zerrieben und 8—10 Loth desselben in einem Kolben mit starkem Weingeist successive ausgezogen

und die Auszüge filtrirt. Es blieb ein in Weingeist unlöslicher oder schwerlöslicher Rückstand A und ab lief ein rothgelbes bis braunrothes weingeistiges Filtrat. Da diese weingeistigen Auszüge stets einen Kalkgehalt zeigten, so wurden sie mit einigen Tropfen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Weingeistlösung versetzt und mehrere Stunden unter Verschluss gehalten; dann konnte der Ueberschuss der Schwefelsäure mit neutralem kohlensauren Bleioxyd durch ein schwaches Vorwalten des letzteren entfernt werden und zwar wurde diese vollständige Zersetzung durch öfteres Umschütteln und längeres Verweilen begünstigt. Darauf wurde von dem schwefelsauren Bleioxyd und dem überschüssigen kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, dieses zweite Filtrat zur Entfernung des stets gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, von entstandenem Schwefelblei wieder abfiltrirt und nun dieses Filtrat in einem geräumigen Kolben aufgefangen und in diesem letzteren der Weingeist vollständig abdestillirt. Der rothbraune, träg fliessende syrupartige Weingeist, der hartnäckig bindende Rückstand des Kolbens nach Entfernung des Weingeistes, wurde mit heissem Wasser übergossen und längere Zeit damit bei möglichstem Luftabschluss erhitzt, wobei sich bald in grösserer, bald in geringerer Menge in der Wärme, mehr noch beim Erkalten, ein rothbrauner, harzartig warm gerne zusammenballender, klebender Niederschlag bildete, der nach längerem Erkalten der Lösung durch ein mit Essigsäure und Wasser gut ausgewaschenes Filter von der rothgelben klaren Flüssigkeit getrennt wurde.

Die abgelaufene wässerige Lösung wurde von Neuem im Wasserbade verdampft. Der spröde Rückstand abermals fein zerrieben, in einen gut ausgetrockneten Kolben gebracht und hier unter Zusatz kleiner Mengen von Weingeist von 90 p.C. mit Hülfe der Wärme des Wasserbades verflüssigt, d. h. bei Mangel von Weingeist nach und nach so lange in kleinen Antheilen derselbe hinzugesetzt, bis das gelbrothe Pulver vollständig gelöst und wieder in eine rothbraune, klare syrupartige und von den Wänden des Kolbens in der Wärme ölartig abfliessende Auflösung verwandelt war. Eine grössere mehr als zur Lösung nöthige Menge von Weingeist ist zu

vermeiden. Nach dem völligen Erkalten wurde nun wasserfreier Aether nach und nach unter gutem Umschütteln zu dem beinahe syrupdicken rothbraunen Kolbeninhalte so lange gegeben, als noch eine ledergelbe flockige Ausscheidung B sich bildet, die bei zu grossem Zusatze von Aether auch etwas Catechugerbsäure mit niederreisst. Der anfangs voluminöse Niederschlag dichtet sich beim Verweilen unter der Aetherweingeistlösung und bäckt nach längerer Zeit am Boden und an den Wänden des Fällungsgefässes fest, so dass die über ihm stehende rothgelbe Lösung vollständig sich klärt und klar schon decantirt oder besser leicht filtrirt werden kann. Man spült den Rückstand öfters noch mit Aether ab, vereinigt die gesammelten ätherischen Filtrate in einem Kolben und destillirt hier den Aether zur Wiedergewinnung vollständig im Wasserbade ab.

Catechugerbsäure.

Es bleibt nach der Abdestillation des Aethers ein syrupartiger rothgelber klarer Rückstand, der stets Weingeist gebunden enthält und der selbst nach dem vollständigsten Erkalten flüssig ist. Man lässt ihn in eine Schaale ausfliessen, spült den in dem Kolben noch hängenden Antheil mit wenig Wasser oder Alkohol zu dem zuerst abgegossenen und lässt den Gesammtinhalt der Schaale unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raume bei Abschluss des Tageslichts vollständig austrocknen. Es bleibt dann nach längerer Zeit ein rothgelber gummiartiger gesprungener glänzender Rückstand, welcher sich mit Leichtigkeit von der Schaale ablöst und hierdurch ein Anzeichen seiner völligen Austrocknung giebt. Bei diesem Zeitpunkte übergiesst man die Masse mit nicht zu viel destillirtem Wasser und lässt sie sich unter zeitweisem Umrühren langsam verflüssigen. Sie löst sich anfangs fast klar auf, nach mehrstündigem Stehen, bei nicht zu viel hinzugesetztem Wasser, wird die Lösung dick unter Ausscheidung einer nicht unerheblichen Menge krystallisirter Catechusäure. — Gerade diese langsame Verdampfung der Lösung neben Schwefelsäure begünstigt den krystallinischen Zustand der Catechusäure und gestattet in

diesem ihre leichtere Trennung von der Catechugerbsäure, denn obschon das Catechin in kaltem Wasser wenig löslich ist, wird dessen Löslichkeit in Wasser bedeutend modificirt bei Anwesenheit der Catechugerbsäure, welche letztere jenes hindert geometrische Gestaltung anzunehmen oder wenigstens den Punkt der Krystallisation verzögert. Aus diesem Grunde fand ich in dem durch lange Zeit langsam ausgetrocknetem alten Catechu des Handels oft beim Ausziehen desselben mit kaltem Wasser viel mehr Catechin, als in solchen Sorten, die frischer oder gar, wie diess im Handel üblich, durch Umschmelzung unter Wasser zur Trennung von Blättern u. dgl. gereinigt waren. — Man trennt die nun oben krystallinisch ausgeschiedene Catechusäure von der aufgelösten Catechugerbsäure durch ein gut mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenes Filter von schwedischem Papier, auf welchem die Catechusäure nach dem Abwaschen mit destillirtem Wasser völlig weiss und seideglänzend zurückbleibt, während die Catechugerbsäure mit einem kleinen Gehalt von Catechin als röthlichgelbe Lösung von der ersteren abläuft. Das gesammelte Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt es hier 1—2 Mal mit Aether, welcher der wässerigen Auflösung das Catechin entzieht, allerdings unter gleichzeitigem Verluste von etwas Catechugerbsäure, die von dem Aether ebenfalls aufgenommen wird. Nach vollständiger Klärung der Lösung und Trennung von der aufschwimmenden Aetherschicht zieht man den wässerigen Theil mit Vorsicht ab, filtrirt nochmals durch ein gereinigtes Filter, bringt das Filtrat wieder in eine Schaale, verdampft den aufgelösten Aether durch ganz kurzes Verweilen der Lösung auf dem erwärmten Wasserbade und lässt dann den Rest der Flüssigkeit wieder unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure völlig austrocknen. Handelt es sich nur um die Darstellung der Catechugerbsäure und nicht, wie hier, um die gleichzeitige Erforschung der sie begleitenden anderen Stoffe, so kann man zu ihrer Reindarstellung auch folgenden kürzeren Weg einschlagen. Den feingeriebenen Catechu extrahirt man mit starkem Weingeist, filtrirt von dem Unlöslichen ab, sammelt das weingeistige Filtrat in einem Kolben und destillirt in diesem den Alkohol

im Wasserbade so weit ab, dass die Flüssigkeit nahe Syrupconsistenz hat. Dann lässt man erkalten und fällt wie angegeben mit Aether. Die weitere Behandlung der ätherischen Lösung schliesst sich dann genau der beschriebenen an. Auch nachstehendes Verfahren gab mir gewünschte Resultate. Die anfängliche nicht zu concentrirte filtrirte Catechulösung versetzt man in einem Kolben unter Abkühlung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wobei meistens nur eine schwache Ausscheidung stattfindet. Man verschliesst den Kolben und lässt sich die Flüssigkeit durch einige Tage ruhig klären, dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit einem schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensauren Bleioxyd. Nach längerer Zeit filtrirt man, fällt aus dem Filtrat das aufgenommene Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt abermals und dampft dieses zweite Filtrat im Wasserbade ab. Den festen Rückstand zerreibt man und zieht ihn in einem Kolben mit starkem Weingeist aus, in welchem die unorganischen Salze etc. unlöslich sind, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, zieht den nach Entfernung des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Wasser aus, filtrirt von dem Ungelösten ab, dampft die wässerige Auflösung wieder ab und löst diesen Rest in dem anfänglich abdestillirten Weingeist wieder auf. Nach abermaliger Concentration des weingeistigen Auszugs im Wasserbade fällt man mit Aether genau nach Mittheilung. Mit reinem Aether kann man dem gepulverten Catechu die Catechugerbsäure nicht entziehen, da dieselbe in diesem zu wenig löslich ist und nur von einem weingeisthaltigen Aether in erheblicher Menge aufgenommen wird. Die Lösungen mit reinem Aether enthalten desshalb vorzugsweise nur Catechusäure und sehr wenig Catechugerbsäure; allein selbst die Catechusäure gelang es nicht dem festen Rückstande durch Behandlung mit grossen Mengen von Aether vollständig zu entziehen, denn bei Anwendung von mehr als 2 Pfd. wasserfreien Aether auf 8 Loth zerriebenen Catechu fand Herr M. Blumenthal in meinem Laboratorium bei der späteren Behandlung des extrahirten Rückstandes weit mehr Catechin hier, als in der abdestillirten ätherischen Lösung. Wasserhaltiger Aether verursacht ein Zusammenballen der

zu extrahirenden Masse und gestattet hierdurch dem Aether noch weniger Einwirkung, als nach dem ersteren Verfahren.

Eigenschaften der Catechugerbsäure.

Stellt neben Schwefelsäure ausgetrocknet eine rothgelbe glänzende gesprungene durchsichtige gummiartige Masse dar, die mit Leichtigkeit von den Wänden der Gefässe, in denen sie vollständig ausgetrocknet, abspringt, die sich in diesem festen Zustande ohne Mühe zu einem feinen röthlichweissen Pulver zerreiben lässt, welches beim Verstauben an der feuchten Hand klebt. Ihre Auflösungen besitzen saure Reaction und wirken zusammenziehend. In grösseren Stücken backt sie beim Befeuchten mit Wasser zusammen und löst sich langsam klar mit hellgelber Farbe auf, in concentrirtem Zustande besitzen ihre Auflösungen eine mehr röthlichgelbe Farbe. Sie ist in wasserfreiem Aether wenig löslich, reichlich in einer Mischung von Aether mit weniger Alkohol. Gegen Reagentien zeigt sie folgendes Verhalten.

1) Leimauflösung erzeugt bei Verdünnung eine weisse Fällung, die Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit und scheidet gelbliche klebende Ballen aus, concentrirte Lösungen coaguliren bei Zusatz von Leimwasser.

2) Brechweinstein giebt in concentrirten Auflösungen sogleich eine Trübung, die Flüssigkeit klärt sich nach kurzer Zeit und setzt ein hellgelbes Pulver ab. Verdünnte Auflösungen geben erst bei längerem Stehen einen deutlichen Niederschlag.

3) Alkaloide bilden milchweisse, flockige Ausscheidungen. Die Wagner'sche Cinchonin-Rosanilin-Lösung giebt unter Entfärbung der Flüssigkeit einen hellrothen, flockigen Niederschlag.

4) Möglichst neutrales Eisenchlorid ruft einen grünlichbraunen, olivenfarbigen flockigen Niederschlag hervor, der bei Zusatz von Salzsäure ohne merkliche Lösung eine ledergelbe Farbe annimmt.

5) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende flockige Fällung.

6) Essigsaures Kupferoxyd ruft eine lederfarbige flockige Fällung hervor, die bei Zusatz von Essigsäure verschwindet.

7) Essigsaures Zinkoxyd bewirkt sogleich eine gelblichweisse Fällung, welche von Essigsäure aufgenommen wird und bei Anwesenheit freier Essigsäure sich nicht bildet.

8) Salpetersaures Silberoxyd giebt, kalt angewandt, anfangs keine Reaction, später dunkelt die Flüssigkeit unter Ausscheidung von metallischem Silber.

9) Rothes chromsaures Kali bildet einen braunrothen Niederschlag.

10) Essigsaurer Baryt und Kalk geben keine Reaction, ebenso negativ verhält sich Quecksilberchlorid.

11) Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen anfangs weissen schnell grau werdenden Niederschlag.

12) Aetzkali oder Aetznatron färben die concentrirte wässerige Auflösung der Catechugerbsäure anfangs nur schwach gelbroth, bald bilden sich bei Luftzutritt braunrothe Streifen in der Lösung und beim Umrühren färbt sie sich mehr und mehr purpurroth, bei längerem Stehen dann wieder gelbroth. Zusatz von Essigsäure stimmt den Ton mehr ins Gelbliche, ohne Bildung eines Niederschlags. Essigsaures Bleioxyd verursacht in dieser sauren Auflösung einen rothbraunen Niederschlag von der Farbe, wie er in der Lösung des rohen Catechus entsteht.

13) Essigsaures Bleioxyd im Ueberschusse bewirkt anfangs eine weisse flockige Fällung, bei längerem Stehen an der Luft sich anfangs röthlich, zuletzt rothbraun färbend. Der frischgefällte Niederschlag löst sich in nicht zu wenig Essigsäure vollständig auf.

14) Platinchlorid bewirkt anfangs keine Fällung, in Kürze jedoch trübt sich die Lösung und scheidet einen gelben flockigen Niederschlag aus, der später dunkler und harzartig wird.

15) Goldchlorid bewirkt anfangs eine rothbraune Fällung, dann erfolgt schnell Reduction unter Ausscheidung von metallischem Gold.

16) Salzsäure erzeugt in der mässig concentrirten Auflösung eine Ausscheidung von gelblichen Flocken, die unter dem Mikroskope als hellgelbe Kügelchen erscheinen.

17) In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ballt die feste Säure harzartig zusammen und löst sich nach und nach beim Umrühren mit gelbrother Farbe in der Säure auf. Beim Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft trübt sich die Lösung und scheidet ein gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope aus hellgelben und gelbbraunen Kugeln besteht.

18) Ammoniakflüssigkeit färbt die Lösung anfangs wenig dunkler, bringt jedoch nicht die intensive Färbung hervor, wie Kali und Natronlauge, denn erst nach langer Zeit des Stehens gewinnt hier die Lösung ein mehr röthliches Ansehen. Feste Catechugerbsäure mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, backt zusammen und löst sich zuletzt hellgelb auf. Lässt man diese Probe neben Schwefelsäure stehen, so vertrocknet sie nach einiger Zeit zu einem rothbraunen, gesprungenen firnissartigen Rückstand, der sich in kaltem Wasser leicht löst, mit Leimauflösung keine Fällung mehr giebt, von Essigsäure hingegen getrübt wird.

19) Kohlensaures Kali löst die feste Säure hellgelb auf, beim Stehen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung roth.

Wird die feste Säure in einer Glasröhre bei möglichstem Luftabschluss (unter Kohlensäure) erhitzt, so schmilzt sie anfangs zu einer rothgelben dünnen Flüssigkeit, welche später unter Entbindung von Wasserdämpfen sich verdickt, stark aufbläht und ein gelbliches Liquidum ausstösst, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Brenzcatechin?). Die ganze Röhre, in welcher der Versuch ausgeführt wurde, zeigt sich an ihrem leeren Theile beim Erkalten mit Prismen bedeckt.

Bei längerem Trocknen im Luftbade bei 100° C. erlitt die gepulverte Säure keine bemerkbare Veränderung. Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate, bei denen zu bemerken ist, dass Herr M. Blumenthal No. I bis IV ausgeführt und die Catechugerbsäure nach meinen Angaben zu diesen Analysen sich selbst dargestellt hat, während die Resultate No. V, VI und VII von mir erzielt wurden. No. I bis IV stammten von einer, No. V und VI von einer zweiten und No. VII von einer dritten Darstellung der reinen Catechugerbsäure, um hierdurch zu ermitteln, ob sie nach angegebenem

Verfahren von gleicher Zusammensetzung zu erhalten ist. Die Probe No. IV war vor dem Verdampfen neben Schwefelsäure noch mit reiner Thierkohle behandelt worden, welches Verfahren jedoch weder auf die Farbe noch auf die Zusammensetzung der so dargestellten Catechugerbsäure einen Einfluss äusserte.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,3013	0,2602	0,3522	0,3766
Gefunden CO_2	0,6846	0,5913	0,7980	0,8580
C	0,1867	0,16136	0,21763	0,2340
p C.	61,964	61,975	61,800	62,108
Gefunden Wasser	0,1372	0,1066	0,1522	0,169
H	0,01523	0,01184	0,0169	0,01866
p.C.	5,054	4,550	4,801	4,954

	V.	VI.	VII.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2830	0,4484	0,1900
Gefunden CO_2	0,6454	1,0188	1,1130
C	0,17601	0,27785	0,30354
p.C.	62,197	61,965	61,947
Gefunden Wasser	0,1302	0,1982	0,2064
H	0,01447	0,022022	0,0230
p.C.	5,115	4,911	4,700

I—IV aus Bomb.-Catechu, V aus Gambir-Catechu.

	Mittel
C	61,994
H	4,869
O	33,137
	100,00

Dieses Mittel führt auf die Formel $C_{30}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef. Mittel
C_{30}	180	62,068	61,994
H_{14}	14	4,828	4,869
O_{12}	96	33,104	33,137
	290	100,000	100,000

Es ist bis jetzt mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Catechugerbsäure aus der Catechusäure sich bilde (Neubauer); allein die Formel der Catechugerbsäure war bis jetzt noch unbekannt und diejenige der reinen Catechusäure nicht minder, so dass eine Beziehung beider Körper nicht zu finden war, obschon die experimentelle Beobachtung: dass die Lösungen der Catechusäure nach längerem Erhitzen

unter Luftzutritt durch Leimlösungen gefällt werden, obiger Ansicht Boden gab. Vergleicht man nun die von mir aufgestellte Formel der Catechusäure (dies. Journ. 105, 38)

$$C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$$

mit der der Catechugerbsäure

$$\frac{C_{30}H_{14}O_{12}}{C_2 \qquad + aq.,}$$

so berechtigt das zwischen beiden Ausdrücken hervortretende Gemeinsame allerdings zu der Annahme, dass die Catechugerbsäure durch Oxydation unter Austritt von Kohlensäure und Wasser aus der Catechusäure entstehe.

Verhalten der Catechugerbsäure zu verdünnter Schwefelsäure.

Kocht man reine Catechugerbsäure mit 2 p.C. Schwefelsäure haltendem Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit und scheidet mit der Dauer des Kochens einen dunkelbraunen in der Wärme des Wasserbades erweichenden harzähnlichen Körper ab, dessen Menge sich beim Erkalten der Lösung vermehrte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis alle freie Schwefelsäure wieder entfernt war, dann erst wurde er in Weingeist gelöst, die dunkelbraune Auflösung filtrirt und im Wasserbade langsam abgedampft. Es blieb hierbei ein brauner amorpher spröder Rückstand, der sich mit Leichtigkeit zu einem hellbraunen Pulver zerreiben liess. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, zeigte dasselbe folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,3012	0,3142	0,4032
Gefunden CO_2	0,696	0,7256	0,9260
C	0,18981	0,1979	0,2526
p.C.	63,014	62,985	62,649
Wasser	0,1292	0,1310	0,1664
H	0,01435	0,01455	0,01849
p.C.	4,764	4,634	4,585

	Mittel
C	62,882
H	4,661
O	32,457
	100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{26}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

		In 100 Th.	Mittel
C_{26}	156	62,903	62,882
H_{12}	12	4,838	4,661
O_{10}	80	32,259	32,457
	248	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechugerbsäure mit dieser letzteren =

$$\begin{array}{l} C_{30}H_{14}O_{12} \\ C_{26}H_{12}O_{10} \\ \hline C_4\ H_2\ O_2 \end{array}$$

so wäre dieser letztere Körper unter Austritt von Kohlensäure und Wasser aus der Catechugerbsäure entstanden. Eine vollständige Umwandlung der Catechugerbsäure bei einer Schwefelsäure von angegebener Stärke, ist schwierig zu erzielen, denn in dem Filtrate konnte immer noch Gerbsäure nachgewiesen werden. Desshalb konnte auch angeführter Körper immer wieder gewonnen werden, wenn die erkaltete Lösung der ersten Kochung filtrirt und dann längere Zeit immer unter Ersatz des verdunstenden Wassers von Neuem erhitzt wurde. Eine Bildung von Zucker konnte dabei nicht beobachtet werden. Der Körper löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe und wird bei Zusatz von Essigsäure in concentrirter Lösung unverändert als Gallerte gefällt.

Die Catechugerbsäure hält sich kalt an der Luft ziemlich unverändert, denn wässerige Lösungen der reinen Säure trübten sich beim offenen Stehen an der Luft nicht und wechselten ebensowenig ihre Farbe. Nur die minder reine Säure giebt beim Stehen in Lösung hellgelbe flockige Ausscheidungen oder ihre concentrirte Lösungen geben denselben Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser. In diesem Falle löst sich schon die feste Säure in Wasser nicht völlig klar auf. Ein Gehalt von Kalk oder Alkali begünstigt das Trübewerden und man erhält aus solchen Auflösungen eine feste Säure beim Verdunsten neben Schwefelsäure, die braunrothe mehr trübe Stücke darstellt und beim Zerreiben ein mehr röthliches Pulver liefert, welches auf nachstehende Zusammensetzung führte:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2328	0,3284
Gefunden CO_2	0,5152	0,7272
C	0,140509	0,19832
p.C.	60,356	60,389
Gefunden Wasser	0,1010	0,1390
H	0,01122	0,01544
p.C.	4,819	4,701

	Mittel
C	60,372
H	4,760
O	34,868
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich der Formel $G_{28}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Zusammenstellung ergiebt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,432	60,372
H_{14}	14	5,036	4,760
O_{12}	96	34,532	34,868
	278	100,000	100,000

Dieser Körper steht somit in naher Beziehung zu Catechugerbsäure und scheint ihr nächstes Spaltungsproduct zu sein. Derselbe Körper findet sich im Catechu in grösserer Menge und erschwert die Reindarstellung der Catechugerbsäure. Er folgt der letzteren bei der Bereitung gerne, wenn eine grössere Menge von Alkohol zur Anwendung kam, als zur Lösung nothwendig oder wenn der Aether in zu geringer Menge zu seiner Abscheidung zur weingeistigen Lösung hinzugefügt wurde. Durch Salz- oder Schwefelsäure wird er in concentrirter wässeriger Lösung als braunrothe zähe lange klebende Masse gefällt, die zuletzt zu einer spröden, leicht zerreiblichen kastanienbraunen amorphen harzartigen glänzenden Substanz austrocknet. Von Wasser wird die ausgetrocknete Masse nach und nach wieder unter bräunlicher Färbung gelöst, diese Lösungen geben mit Eisenchlorid grünliche Flüssigkeiten, mit essigsaurem Eisenchlorid blauschwarze Fällungen. Wir kommen auf fraglichen Körper bei der Untersuchung der Aetherfällung zurück.

Die gefärbten Auflösungen der Catechugerbsäure werden durch geschwellte thierische Haut vollständig entfärbt und

erscheinen wasserhell ohne jeglichen Bodensatz; die Haut ihrerseits nimmt erst an der Oberfläche eine rothbraune Farbe an, die zuletzt das ganze Innere durchzieht und verwandelt sich in festes Leder. Um zu ermitteln, wie stark die Aufnahme an Gerbstoff ist, wurden Stücke gereinigter Blösse neben Schwefelsäure längere Zeit ausgetrocknet, gewogen und darauf in mit Essigsäure angesäuertem Wasser 36 Stunden lang zum Schwellen gebracht. Die einzelnen so zubereiteten Stücke wurden erst mit schwachen Lösungen der Catechugerbsäure übergossen und immer nach deren Verschwinden mit stärkeren aufsteigend fortgefahren und endlich lange Zeit mit einer starken Auflösung in Berührung gelassen. Dann wurden die so dargestellten Lederproben mit Wasser gewaschen und so lange neben Schwefelsäure ausgetrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu ermitteln war. So wurde gefunden, dass 1 Th. Haut 1,14 Th. von diesem Gerbstoff aufnimmt.

Untersuchung von B.

Der mit Aether entstandene Niederschlag wurde mit Aether abgewaschen, der anhängende Aether verdunstet, darauf der Rückstand wieder in wenig Weingeist gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Diese zweite Fällung wurde nun mit grösseren Mengen von Wasser ausgekocht und das Aufgelöste von dem Unlöslichen durch Filtration getrennt. Die gelbbraune Auflösung schied nach einiger Zeit röthlichgelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. In Weingeist von 90 p.C. lösten sich dieselben unter gelbrother Färbung des Lösungsmittels und gaben beim langsamen Verdunsten im Wasserbade einen gelbrothen gummiartigen Rückstand, der zerrieben ein röthliches Pulver lieferte, welches nach dem Trocknen in Wasser minder löslich war. Sie führten zu nachstehender Zusammensetzung:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2350	0,2042
Gefunden CO_2	0,5238	0,4530
C	0,14285	0,12354
p.C.	60,765	60,499

	I.	II.
Gefunden Wasser	0,1014	0,0840
H	0,011266	0,00933
p.C.	4,794	4,569

	Mittel
C	60,632
H	4,681
O	34,687
	100,000

Diese Zusammensetzung führt nahe zu folgender Formel: $C_{28}H_{12}O_{12}$, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,869	60,632
H_{12}	12	4,349	4,681
O_{12}	96	34,782	34,687
	276	100,000	100,000

Mit Aetzkali färbt sich die Lösung violett bei Luftzutritt, ebenso das suspendirte Pulver und letzteres löst sich dann mit hochrother bis braunrother Farbe auf.

Der in heissem Wasser unlösliche Theil wurde nach dem Trocknen mit grossen Mengen 90pctg. Alkohols nach und nach ausgekocht, bis derselbe vollständig ungefärbt ablief. Es entstand eine gelbrothe weingeistige Lösung und ungelöst blieb ein brauner gallertartiger Rückstand. Die alkoholische Lösung gab bei langsamem Verdampfen im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand, der zerrieben wieder ein kaffeebraunes bis braunrothes Pulver darstellte. Alle diese Körper haben in der Farbe eine grosse Aehnlichkeit mit einander. Die Analyse dieser Substanz führte auf nachstehende Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2586	0,2698
Gefunden CO_2	0,5718	0,5970
C	0,1559	0,16281
p.C.	60,287	60,344
Gefunden Wasser	0,1148	0,1222
H	0,01275	0,01358
p.C.	4,930	5,033

	Mittel
C	60,315
H	4,981
O	34,704
	100,000

Diese Zusammensetzung entspricht genauer als der früher schon in dem wässerigen Theile gefundenen Formel $C_{28}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{28}	168	60,431	60,315
H_{14}	14	5,036	4,981
O_{12}	96	34,533	34,704
	278	100,000	100,000

Auch dieser Körper löst sich anfangs in alkalischen Lösungsmitteln mit rother Farbe auf, diese Auflösungen nehmen jedoch beim Stehen bald einen mehr bräunlichen Ton an. Kohlensaures Kali wirkt langsamer wie Aetzkali, lässt jedoch die Farbe der Auflösung reiner und dauernder hervortreten und lässt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gallerte. Der mit grösseren Mengen kochenden Weingeistes behandelte angeführte unlösliche Rückstand wurde auf Leinwand gesammelt, mit Weingeist abgewaschen, scharf ausgepresst und dann neben Schwefelsäure getrocknet. Er stellte trocken eine kastanienbraune feste harzähnliche Masse dar, die sich leicht zu einem kaffeebraunen Pulver zerreiben liess. Bei 100° C. getrocknet führte dieselbe zu folgender Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen Substanz	0,2750	0,2751
Gefunden CO_2	0,6132	0,6141
C	0,16723	0,16748
p.C.	60,810	60,880
Gefunden Wasser	0,12250	0,1196
H	0,01361	0,01329
p.C.	4,950	4,830

	Mittel
C	60,845
H	4,890
O	34,265
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich am nächsten der Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef.
C_{24}	144	61,016	60,845
H_{12}	12	5,084	4,890
O_{10}	80	33,900	34,265
	236	100,000	100,000

Das Verhalten der vorhergehenden Substanz zu kohlensaurem Kali, nämlich die Röthung, welche ihre Lösungen in diesem Lösungsmittel bei freiem Luftzutritt annehmen, so wie andererseits die Unlöslichkeit der letzteren Substanz in Weingeist geben der Vermuthung Raum, dass in diesem Niederschlage mit Aether vorzugsweise die Stoffe enthalten sind, die Svanberg als Rubin und Japonsäure bezeichnete. Da nun Svanberg diese Stoffe aus der Catechusäure darstellte, während ich sie aus dem Catechu gewann, so ist der Schluss vielleicht nicht unzulässig: dass die den Catechu zum grösseren Theile zusammensetzenden Körper in der Abstammung sich auf die Catechusäure zurückführen lassen und sind die gegebenen Formeln zu dieser Ansicht gewiss keine gezwungenen Ausdrücke. Das Verhalten der Catechusäure zu Oxydationsmitteln leiht diesem Schlusse eine weitere Stütze, da jedoch wegen Mangel an Material diese Untersuchungen nicht vollendet sind, so kann ich dieselben erst in einer späteren Mittheilung geben. Da diese Körper nach der Fällung mit Aether in Wasser und Weingeist theils schwer, theils unlöslich sind, während sie doch vor der Fällung von beiden Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, so scheint an ihrer leichteren Lösung in beiden genannten Verflüssigungsmitteln die Catechugerbsäure selbst einen wesentlichen Antheil zu nehmen. Die Schwer- oder Unlöslichkeit hat jedoch nur für den Fall ihre Geltung, dass der Niederschlag mit Aether frei ist von Kalk und Alkali, denn in letzterem Falle wird er schon von wenig Wasser mit gelbrother Farbe verflüssigt und scheidet erst bei Zusatz von Salzsäure den allergrössten Theil des Aufgelösten aus.

Bei Mittheilung über die Zusammensetzung der Catechusäure führte ich auch die Bildung des Catechuretins aus dieser Säure durch Erhitzen mit Salzsäure im Kohlensäurestrome an und gab die Formel für das Catechuretin: $C_{28}H_{12}O_{10}$.

Vergleicht man nun diese Formel mit den Ausdrücken, welche für die Körper des Aetherniederschlags erzielt wurden, so stellt sich mit zweien derselben eine Beziehung zum Catechuretin heraus, da sie sich von diesem nur durch einen Gehalt an Wasser oder Sauerstoff unterscheiden, so dass sie sich

als Hydrat und Oxyd des Catechuretins bezeichnen lassen. Dem in Weingeist unlöslichen Stoff lege ich die von Svanberg gewählte Bezeichnung bei und nenne ihn Japoninsäure. Auf diese Weise würde diese Aufstellung ergeben:

Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

Untersuchung von A.

Der bei der anfänglichen Extraction des Catechu-Pulvers mit Weingeist unlösliche oder schwerlösliche Rückstand, welcher vorzugsweise die Kalk- und Alkaliverbindungen enthielt, wurde mit Schwefelsäure haltendem Weingeist übergossen und längere Zeit mit diesem unter häufigem Umschütteln kalt in Berührung gelassen. Der Weingeist nahm bald eine tiefbraunrothe Farbe an, während zugleich ein gelblichweisser unlöslicher Rückstand blieb. Bei diesem Zeitpunkte wurde filtrirt und der Rückstand gut mit reinem Weingeist abgewaschen. Das tiefbraunroth gefärbte weingeistige Filtrat wurde mit einem schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensauren Bleioxyd längere Zeit geschüttelt, nach Entfernung der Schwefelsäure filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wieder filtrirt und von dieser letzten Lösung der Weingeist abdestillirt. Der hier bleibende Rückstand mit kaltem Wasser übergossen, zeigte sich in diesem fast vollständig unlöslich. Er wurde nun mit grösserer Menge destillirten Wassers ausgekocht und zwar so lange, als die ablaufenden Tropfen gelblich gefärbt erschienen; wobei ein braunschwarzes, in der Kälte sprödes harzähnliches grobkörniges Sediment blieb. Das gelbbraune heisse in einem Kolben gesammelte Filtrat wurde bei Luftabschluss längere Zeit der Abkühlung überlassen. Es schieden sich nach längerer Zeit gelbweisse Flocken in reicher Menge aus, die nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt und gut mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Der Filterrückstand wurde darauf mit 90prctg. Weingeist aufgenommen, in welchem er sich leicht löste und das Filtrat im

Wasserbade bei mässiger Wärme verdunstet. Es blieb wieder ein gummiähnlicher glänzender Rückstand, welcher zerrieben ein kaffeebraunes Pulver darstellte. Bei 100° C. getrocknet, zeigte sich dasselbe von folgender Zusammensetzung:

Genommen Substanz	0,300
Gefunden CO_2	0,6689
C	0,18242
p.C.	60,806
Gefunden Wasser	0,1200
H	0,01333
p.C.	4,443

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel

$$C_{28}H_{12}O_{12},$$

wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{28}	168	60,869	60,806
H_{12}	12	4,349	4,443
O_{12}	96	34,782	34,751
	276	100,000	100,000

Hier findet sich also noch derselbe Körper, welcher bereits in dem Aetherniederschlage festgestellt wurde und dem wir den Namen Oxycatechuretin beilegten.

Der in kochendem Wasser hier unlöslich gebliebene dunkelbraune Körper löste sich in Weingeist mit dunkelbrauner Färbung und die Flüssigkeit liess beim Verdunsten des Lösungsmittels im Wasserbade einen fast schwarzen glänzenden spröden Rückstand, der zerrieben ein tief braunes chocoladefarbenes Pulver darstellte, welches bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung ergab:

	I.	II.
Genommen Substanz	0,3572	0,2670
Gefunden CO_2	0,8008	0,5976
C	0,2184	0,16298
p.C.	61,142	61,041
Gefunden Wasser	0,1454	0,1072
H	0,01615	0,01191
p.C.	4,521	4,460

	Mittel
C	61,091
H	4,490
O	34,419
	100,000

Dieser Zusammensetzung entspricht am nächsten die Formel $C_{26}H_{11}O_{11}$ oder $C_{26}H_{10}O_{10} + aq.$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	61,091
H_{11}	11	4,313	4,490
O_{11}	88	34,511	34,419
	255	100,000	100,000

Bei 100° C. dauernd erhitzt, bleibt das Gewicht des Pulvers constant, erhitzt man hingegen die Probe auf 145° C. so lange, als noch Differenzen in den Wägungen sich zu erkennen geben, so findet ein Wasserverlust statt und auf diese Art wurde nachfolgendes Resultat erhalten:

Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,4798	Grm.
Nach dem Trocknen bei 145° C.	0,4648	„
Differenz	0,0150	„
p.C.	3,126	„

Bei der Formel $C_{26}H_{10}O_{10} + aq.$ würde sich beistehender Wassergehalt ergeben:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	—
H_{10}	10	3,922	—
O_{10}	80	31,373	—
aq.	9	3,529	3,126
	255	100,000	

Bei der Behandlung der Catechugerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Körper erhalten von der Formel:

$$C_{26}H_{12}O_{10}.$$

Vergleicht man diese mit dem letzteren Ausdrucke:

$$C_{26}H_{10}O_{10} + aq.,$$

so unterscheidet sich das erstere von diesem nur durch den Mehrgehalt von H_2 und aq. Ich nenne diesen einstweilen der Uebersicht wegen *Mimotanniretin*, jenen hingegen *Mimotannihydroretin.*

Es wurde angeführt, dass bei der Behandlung oder Extraction mit schwefelsäurehaltigem Alkohol des Rückstandes A ein unlöslicher gelblichweisser Körper blieb, verunreinigt mit schwefelsaurem Kalk und Alkali. Derselbe stellte getrocknet fast weisse poröse Stücke dar, welche sich in Wasser mit hellgelber Farbe auflösten und bei Zusatz von

Alkohol aus der wässerigen Auflösung wieder gallertartig schleimig, ähnlich einer Gummifällung unter gleicher Bedingung, sich ausschied. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte aus ihm kein krystallisirbarer Zucker gewonnen werden, obschon die so behandelte Lösung die alkalische Kupferlösung reducirte. Es gelang mir bis jetzt nicht, diesen Körper so zu reinigen, dass ich ihn einer eingehenderen Untersuchung unterziehen konnte. Er wurde zwar durch neutrales essigsaures Bleioxyd zum grösseren Theile gelbweiss gefällt, allein diese Fällungen sind so schwer zu filtriren, dass sie selbst bei Anwendung des besten Papiers entweder kaum rein zu sammeln sind oder das Filtrat doch stets trüb durchs Filter geht. Schon Berzelius erwähnt dieser Eigenschaft beim Catechu resp. bei der Catechugerbsäure (Bd. VI).

Alle Catechusorten hinterlassen beim Verbrennen eine Asche, bestehend zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali und Natron und zwar schwankend zwischen 4—6 p.C. Der Gambir-Catechu löst sich in kaltem Wasser unter Zurücklassung einer mehr weissen erdigen catechinhaltigen Masse, der Bomb.-Catechu hingegen giebt mehr einen braunen oft schon bei mässiger Wärme schmelzenden harzartigen Rückstand, welcher der Reindarstellung von Catechusäure in Betreff der Filtration viel grössere Schwierigkeiten entgegenträgt, als der Gambir-Catechu. — Runge erwähnt (Berz. Bd. VI), dass man beim Schütteln einer wässerigen Catechuauflösung mit Aether beim Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels gelbliche Körner, einer mit Gerbsäure verbundenen Base, erhalte. Ich muss diese Angaben vorzugsweise für den Gambir-Catechu bestätigen, wenn schon ich mir über die Zusammensetzung dieses Körpers noch keinen festen Ausspruch erlaube. Auffallend ist die Erscheinung, dass die nach dem Schütteln der Catechulösung mit Aether in der Ruhe sich klärende Aetherschichte bei durchfallendem Lichte eine gelbliche bis bräunlichgelbe Farbe hat, während sie bei auffallendem Lichte prachtvoll smaragdgrün erscheint. Auch der beim Verdunsten bleibende Rückstand hat feucht eine gelbliche bis gelblich-

grünliche Farbe. Ich bin diesem Körper in geringer Menge weiter begegnet, als die ätherische Lösung der von den übrigen Körpern getrennten Catechugerbsäure nach Mittheilung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser übergossen wurde. Anfangs meist klar, beim Vermischen mit Wasser schied sich meist nach mehreren Stunden erst ein citronengelbes Pulver ab, oft deutlich krystallinisch, oft mehr flockig, das unter dem Mikroskope aus kleinen gelben Prismen bestand. In kaltem, wie heissem Wasser war dasselbe ganz unlöslich, wurde jedoch von kaltem Weingeist ziemlich leicht unter Gelbfärbung des Lösungsmittels aufgenommen. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich dasselbe wieder als hellgelbes Pulver aus. Unter Gelbfärbung der Auflösung wird es auch von Aetzkali aufgenommen, beim Einleiten von Kohlensäure entfärbt sich fast die Auflösung und lässt ein gelbes Pulver fällen, welches nach dem Reinigen mit Wasser und Behandeln mit Salzsäure schwefelgelbe Krystalle giebt. Eisenchlorid färbt die weingeistige Auflösung olivenfarbig unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlags, essigsaures Eisenoxyd giebt einen schwarzbraunen Niederschlag. Mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht in der alkoholischen Auflösung ein orangefarbener flockiger Niederschlag, oft nur eine gelblichweisse bis röthliche Fällung. Beim schwachen Erhitzen schon schmilzt die Masse zu einer gelbbraunen Flüssigkeit unter Ausstossung eines gelblichweissen Dampfes, welches sich entfernt von der Probe zu einem gelblichweissen Anflug verdichtete. Die nach dem Erkalten erstarrten Tropfen der erhitzten Probe besassen unter dem Mikroskope krystallinische Structur. Leider waren die selbst aus grösseren Mengen Catechu bis jetzt gewonnenen Mengen zu gering, um diesen Körper einer weiteren Prüfung unterziehen zu können. — Die Farbenerscheinung der ätherischen Lösung liess mich anfänglich den Körper für Moringerbsäure halten, wogegen jedoch die Schwerlöslichkeit in kaltem und kochendem Wasser streitet, auch für Morin stimmen die Erscheinungen nicht.

Zum Schlusse vorliegender Arbeit gebe ich noch eine Zusammenstellung der durch die Analyse erlangten Resultate,

aus welcher ersichtlich sein soll, ob die Ansicht gerechtfertigt erscheint dass die Catechusäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen den Catechu des Handels zusammensetzenden Stoffe bildet.

Catechusäure,	$C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq.,
Catechugerbsäure,	$C_{30}H_{14}O_{12}$,
Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$,
Mimotannihydroretin,	$C_{26}H_{12}O_{10}$,
Mimotanniretin,	$C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq.,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

XVI.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren).

Von

W. Stein.

Seit längerer Zeit damit beschäftigt, eine Methode zur Erkennung und Unterscheidung der Farben auf der Faser zu finden, hatte ich zwar im Allgemeinen ganz befriedigende Resultate erhalten, deren Veröffentlichung später erfolgen wird; es gelang mir jedoch nicht, Quercitrongelb von Beerengelb mit Sicherheit zu unterscheiden. Diess veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung der Rhamnusfarbstoffe, deren ersten Theil ich hier mittheile.

Um den Stand dieser Angelegenheit übersichtlich darzulegen, gestatte ich mir, einen geschichtlichen Ueberblick vorauszuschicken, den ich so vollständig zu machen suche, als es mir möglich ist.

Der Erste, welcher die Darstellung eines Rhamnusfarbstoffs versuchte, scheint Fleury gewesen zu sein (dies. Journ. **26**, 226). Er allein arbeitete mit frischen Beeren, deren Saft er auspresste, während er durch Auskochen des Pressrückstands mit Wasser etc. einen Farbstoff erhielt, dem er den

Namen *Rhamnin* beilegte. Eine Analyse hat er davon nicht gemacht, und was er über dessen Eigenschaften sagt, stimmt mit keinem der später von anderen dargestellten Farbstoffe vollständig überein, lässt jedoch die grösste Aehnlichkeit mit dem Rhamnetin Gellatly's erkennen.

Nach Fleury hat Kane (Phil. Magazine [3], t. **23**, p. 3) die persischen Beeren, jedoch, wie alle Späteren, im getrockneten Zustande, untersucht. Er hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel zwei in ihrem Aussehen wie in ihrem Bestande verschiedene Sorten derselben vorkommen, wovon er die einen von „olivengrüner" Farbe für die nicht völlig reifen, die anderen von „dunkelbrauner" Farbe für die reifen Beeren hält. Die letzteren enthalten vorherrschend nur einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Farbstoff, welcher „extractartig" und „olivengelb" ist, und den er desshalb *Xanthorhamnin* nennt. In den ersteren ist zwar das Xanthorhamnin ebenfalls vorhanden, neben diesem kommt jedoch noch ein zweiter, in Wasser unlöslicher, in Aether und kochendem Alkohol leicht löslicher Farbstoff vor, welcher wegen seiner goldgelben Farbe *Chrysorhamnin* genannt wurde. Das Chrysorhamnin kann in Xanthorhamnin übergehen, wenn es unter Luftzutritt mit Wasser in einer Schale gekocht und Alles zur Trockenheit verdampft wird. Kane zog diesen Weg der Darstellung demjenigen aus braunen Beeren vor. Seine Analysen lieferten ihm folgende Zahlen für

	Chrysorhamnin 1.	Chrysorhamnin 2.	Xanthorhamnin
C	58,23	57,81	52,55
H	4,77	4,64	5,15

Die Abwesenheit des Chrysorhamnins in den „braunen Beeren" bestätigten Binswanger und Winkler (Jahresber. von Liebig und Kopp 1849, p. 488). Diese, auch durch meine eigene Untersuchung festgestellte Thatsache scheint später nicht hinreichend beachtet worden zu sein.

Gellatly nämlich (Chem. Centralbl. 1858, p. 477), welcher später über diesen Gegenstand arbeitete, führt an, dass er durch Ausziehen der Beeren mit Aether kein Chrysorham-

nin, sondern nur ein grünes Harz erhalten habe. Alkohol dagegen zog eine leicht in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche fast geschmacklos, in Wasser löslich, aber unlöslich in Aether war. Aus ihrer wässerigen Lösung konnte sie nicht wieder in Krystallen abgeschieden werden. Die lufttrockene Substanz enthielt 14,36 bis 14,58 p.C. Wasser, die bei 100° C. getrocknete C 52,10, H 5,78. Da sie sonach mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit und Farbe sich von dem Xanthorhamnin Kane's nicht unterschied, behielt er für sie den Namen Xanthorhamnin bei.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte er dieselbe in „Traubenzucker" und *„Rhamnetin"*, welches letztere fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und in 100 Th. C 59,40, H 4,38 enthielt.

Es scheint nach dem Allen, dass Gellatly diejenige Art von Beeren unter den Händen hatte, welche Kane als „reife" bezeichnet. Die Erscheinung, welche er beim Extrahiren mit Aether beobachtete, habe auch ich wahrgenommen, mit dem Unterschiede jedoch, dass der grüne Körper kein Harz, sondern ein Fett war, welches durch Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat sich verseifen liess und Glycerin lieferte.

Um die zwischen den Angaben Kane's und Gellatly's bestehenden Widersprüche aufzuklären, liess Bolley Versuche anstellen (Polyt. Centralbl. 1860, p. 1125), bei welchen durch Extraction der Beeren mit Aether etc. ein Körper erhalten wurde, welcher in 100 Th. enthielt:

	1.	2.
C	58,87	60,239
H	4,66	4,180

Ueberdiess zeigte derselbe ein mit dem Quercetin ganz übereinstimmendes Verhalten gegen Blei- und Silberlösungen.

Aus dem früher Angeführten lässt sich schliessen, dass die zu diesen Versuchen verwendeten Beeren von der Art waren, welche Kane als „unreife" oder „olivenfarbige" bezeichnet.

Später haben noch Ortlieb, Lefort und Schützenberger über die Persischen Beeren gearbeitet. Ortlieb (Bulletin de la société industrielle de Mulhouse t. 30, p. 16)

hat drei Farbstoffe unterschieden, die er *Oxyrhamnin*, *Rhamninhydrat* und *Rhamnin* nennt. Er führt jedoch nur Weniges über deren Eigenschaften an und hat dieselben behufs der Analyse bei 140° C. getrocknet, weshalb seine Zahlen mit denen der übrigen Autoren nicht wohl vergleichbar sind.

Lefort (Compt. rend. t. **63**, p. 840 u. 1081) führt an, dass es zwei isomere Rhamninfarbstoffe gebe, wovon der eine, „*Rhamnegin*", in Wasser löslich, der andere, „*Rhamnin*", darin unlöslich sei. Für beide stellt er, ohne Angabe seiner analytischen Resultate, die Formel $C_{12}H_6O_5 . 2HO$ auf. Das Rhamnegin soll durch Lösen in concentrirter oder verdünnter kalter Schwefelsäure, Salzsäure und eine gewisse Anzahl neutraler Salze (die nicht näher bezeichnet sind) in Rhamnin übergehen. Nach seiner Ansicht bildet sich in den Beeren das Rhamnegin früher als das Rhamnin, und beim Färben verbindet sich nur das erstere mit der Faser.

Schützenberger endlich sagt in seinem Traité des matières colorantes t. 2, p. 444, er habe mit Bertèche das Rhamnetin Gellatly's studirt, und gefunden, dass es sich, mit Kalihydrat zusammen geschmolzen, wie Quercetin verhallte. Er stellt für dasselbe die Formel $\text{C}_{12}H_{10}\Theta_5$ auf.

Die im Vorstehenden angeführten Arbeiten lassen erkennen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeeren und mindestens zwei verschiedene Arten von Rhamnusfarbstoffen giebt. Ob die Verschiedenheit der Beeren durch einen verschiedenen Grad der Reife bedingt ist oder durch die Abstammung von verschiedenen Rhamnusarten, lässt sich mit Sicherheit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

Die Existenz zweier Farbstoffe ist durch die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen bestätigt, und man darf wohl annehmen, dass Fleury's und Lefort's Rhamnin, Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Rhamnetin denselben Körper in verschiedenen Graden der Reinheit bedeuten. Dasselbe gilt, glaube ich, von Gellatly's Xanthorhamnin und Lefort's Rhamnegin; dagegen halte ich Kane's Xanthorhamnin nicht für übereinstimmend mit dem Xanthorhamnin von Gellatly, wie ich später noch darzuthun Gelegenheit haben werde. Drei verschiedene Farbstoffe hat bis jetzt ausser

Ortlieb noch Niemand beobachtet, und über die Beziehungen der unzweifelhaft vorhandenen beiden sind die Angaben sehr widersprechend. Kane glaubt, wie schon angeführt, dass das Xanthorhamnin aus dem Chrysorhamnin entstehe; Gellatly hat das letztere durch Spaltung des ersteren erhalten, und Lefort hält beide für isomer und das Rhamnegin ohne Spaltung in Rhamnin überführbar. Endlich ist es noch zweifelhaft, ob das Rhamnetin identisch mit Quercetin ist, mit welchem es allerdings wenigstens sehr grosse Aehnlichkeit hat; dass Xanthorhamnin mit Quercitrin nicht identisch sein kann, ist wohl klar.

Durch die vorliegende Arbeit hoffe ich zur Lösung wenigstens der wichtigsten Zweifel beizutragen. Ich habe zu derselben Beeren verwendet, welche zu den olivengrünen gehören und beim Zerstossen ein Pulver von angenehm grünlich-gelber Farbe lieferten. Durch blosses Anrühren desselben mit Wasser und Durchseihen durch Gaze konnte daraus rohes Rhamnetin in ziemlicher Menge erhalten werden. Für meinen Zweck habe ich indessen von dieser Art der Darstellung abgesehen, da es mir wünschenswerth war, so Viel als möglich von den chemischen Bestandtheilen der Beeren zu isoliren.

Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet, und dadurch nicht weniger als 2 p.C. eines schmierigen Fettes erhalten, welches mit dem aus braunen Beeren gewonnenen, oben erwähnten, identisch zu sein schien. Die weitere Behandlung war eine doppelte: Ein Theil der Beeren wurde hinter einander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochungen durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt u. s. w. Ein anderer Theil dagegen wurde in einem Verdrängungsapparate zuerst mit Weingeist von 80 p.C., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Auf diese Weise gelangte ich dahin, folgende Stoffe in mehr oder weniger reinem Zustande aus den Beeren abzuscheiden: den in Wasser löslichen Farbstoff, der zweckmässig *Rhamnin* genannt werden kann; den in Wasser unlöslichen Farbstoff, das *Rhamnetin;* einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den ich als *Rhamningerbstoff* bezeichnen will; eine stickstoffhaltige

Verbindung, die ihrer Eigenschaften wegen *Rhamninferment* heissen kann; einen gummiartigen Körper, *Rhamningummi.* Letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem Saccharid, welches bei der Spaltung des Rhamnins entsteht.

Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Versetzt man diese in kleinen Portionen mit absolutem Alkohol, so entsteht zuerst eine Trübung, welche nach einiger Zeit als schmieriger, fast harzähnlicher, schwarzbrauner Niederschlag fest an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes sich absetzt. Er besteht aus dem Rhamningummi mit wenig Rhamnin. Bringt eine hinzugefügte Portion Alkohol keine Trübung mehr hervor, so tritt eine solche auf Zusatz von Aether ein. Allein diese Trübung verwandelt sich beim Umrühren oder Schütteln schnell in käseartige Flocken von rein gelber Farbe, die aus noch nicht völlig reinem Rhamnin bestehen. In der ätherisch-weingeistigen Flüssigkeit bleibt noch eine geringe Menge davon neben Gerbstoff gelöst.

Das durch Aether, wie eben bemerkt, abgeschiedene Rhamnin war amorph; beim Auswaschen mit Aether, was möglichst rasch geschehen muss, wenn man ein schönes Präparat erhalten will, zogen sich die Flocken auffällig zusammen, und beim raschen Trocknen im Vacuum erhielt ich eine schön goldgelbe Masse von der schwammigen Beschaffenheit des Tannins. Auf dem Filter zerfloss ein Theil der Flocken und zog sich, wie Fett, in das Papier. Ein solches Zerfliessen fand stellenweise auch beim Trocknen im Vacuum und beim langsamen Eintrocknen in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das Rhamnin hinterblieb dabei als gummiartige Masse, wie sie stets aus schwach weingeistiger oder wässeriger Lösung erhalten wurde.

Krystallisirt konnte ich es nur durch ganz langsame freiwillige Verdunstung der alkoholischen Lösung oder durch portionenweisen Zusatz von Aether zu einer solchen in langen Zwischenräumen erhalten. Unter dem Mikroskop erschienen die so erhaltenen Krystalle als dünne Nadeln; ihre Farbe war theils blassgelb, theils goldgelb. Selbst durch wiederholte Behandlung auf gleiche Weise war es mir nicht mög-

lich, das Rhamnin vollkommen stickstofffrei zu erhalten; die ersten Proben enthielten davon bis zu 0,8 p.C., obgleich sie sehr rein aussahen.

In Wasser, Weingeist und Essigsäurehydrat ist das Rhamnin bei jeder Temperatur, in absolutem Alkohol nur beim Kochen leicht löslich; daher tritt eine Fällung ein, wenn zu einer nicht allzu verdünnten weingeistigen Lösung absoluter Alkohol gemischt wird. Dabei schmolz es, wie auch Gellatly beobachtet hat und die Flüssigkeit sättigte sich so stark, dass sie nach dem Erkalten erstarrte. Das Ausgeschiedene war jedoch nicht krystallisirt, sondern bestand, unter dem Mikroskop gesehen, aus sphärischen, den Hefenzellen ähnlichen Körperchen. Auch in einem Gemische von Aether und Alkohol ist das Rhamnin nicht unlöslich; dagegen wird es kaum von reinem Aether und von Chloroform gelöst.

Das möglichst gereinigte Rhamnin besitzt nur einen schwachen Geschmack, während das weniger reine deutlich süsslich-bitter schmeckt.

Die wässerige Lösung besitzt eine schön goldgelbe Farbe, welche ebenso wie die der weingeistigen bei längerem Stehen in Braun übergeht. Sie wird nicht gefällt durch essigsaures Kupferoxyd, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, essigsaures Zinkoxyd, essigsaure und schwefelsaure Thonerde (die Farbe wird intensiver gelb ohne Dichroismus), Zinnchlorür und Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Leimlösung, Barytlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich vorübergehend ein aromatischer Geruch und die Flüssigkeit trübt sich. Beim Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag und beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber mit lichtgrauer Farbe und geringem Spiegel reducirt, ohne dass die Flüssigkeit eine auffällige Färbung annimmt. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen durch das möglichst gereinigte Rhamnin nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme und im Ueberschusse angewendet, das Rhamnin der Lösung ziemlich vollständig.

Die Lösung in Weingeist von 80 p.C. ist weniger intensiv gefärbt als die wässerige und wird von den Bleisalzen bei

gewöhnlicher Temperatur schön und rein gelb (mit einem Stich ins Orange) gefällt. Gegen essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich in der Hauptsache wie die wässerige Lösung; doch ist der Silberniederschlag dunkler und ohne Spiegel.

Eisenchlorid färbt die Lösungen tief olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung (auch übermangansaures Kali) schön und tief dunkelgrün. Ueberschuss dieser Reagentien färbt braunroth; die Lösungen derselben müssen desshalb sehr verdünnt genommen werden. Das Verhalten gegen diese Reagentien ist indessen nicht charakteristisch für das Rhamnin, da alle Glieder der Melingruppe (das Morin eingeschlossen) in ähnlicher Weise verändert werden und dabei nur gradweise Verschiedenheiten zeigen.

Weder schwefelsaures Natron, noch Chlornatrium, noch verdünnte Schwefelsäure bringen in der wässerigen Lösung eine Fällung hervor. Dagegen ist das Rhamnin spaltbar durch Säuren und durch das erwähnte Rhamninferment; Emulsin und Malzaufguss sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, in kurzer Zeit beim Erwärmen. Eine Lösung des Rhamnins in concentrirter Schwefelsäure erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit dieselbe Veränderung. Der Vorgang eines Spaltungsprocesses hierbei ist dadurch erkennbar, dass neben dem ausgeschiedenen unlöslichen Rhamnetin in der Lösung sich ein gummiartiger Körper befindet, welcher beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässerigen Lösung entweder gar nicht oder doch nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat jedoch in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamninferment oder von einem wässerigen Aufgusse der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin, Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet, und es erklärt sich, wesshalb die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen.

Zugleich ist damit aber auch das Mittel angedeutet, durch welches man dieselben nutzbar machen kann. Uebrigens scheinen die Glukoside überhaupt sich schwieriger mit der Faser zu verbinden, als ihre analogen Spaltungskörper; denn auch mit der Ruberythrinsäure hat Rochleder dieselbe Erfahrung gemacht und mit dem Glukosid des Safrans verhält es sich, wie ich mich überzeugt habe, ebenso.

Mit der nun auch durch meine Untersuchung bestätigten Spaltbarkeit des Rhamnins stehen die Angaben von Kane und Lefort in Widerspruch. Denn wenn auch eine Isomerie des Rhamnins mit dem Rhamnetin nicht unmöglich wäre, so ist es doch kaum begreiflich, wie letzteres durch Kochen mit Wasser unter Luftzutritt wieder in das Glukosid verwandelt werden sollte. Durch Behandlung möglichst gereinigten Rhamnins auf die von Kane am angeführten Orte angegebene Weise habe ich denn auch bei wiederholten Versuchen kein Rhamnin erhalten. Vielleicht findet man aber in den folgenden, von mir gemachten Beobachtungen eine wahrscheinliche Erklärung. Als ich nämlich unvollständig gereinigtes Rhamnetin auf gleiche Weise behandelte, erhielt ich einen Rückstand, welcher theilweise in Wasser löslich war. Die Lösung hinterliess auch nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher das Ansehen von Kane's Xanthorhamnin hatte. Selbst die Zusammensetzung zeigte damit eine nahe Uebereinstimmung. 0,140, bei 100° getrocknet, lieferten: Asche 0,006, welche stark alkalisch reagirte, 0,283 CO_2 und 0,0855 Wasser, entsprechend C 52,9 und H 6,4 p.C. Seine Eigenschaften aber waren nicht die des Rhamnins. Die wässerige Lösung färbte mit Alaun gebeizten Thibet leicht, und zwar gelb mit einem braunen Stich. Sie wurde von Leimlösung, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure gefällt. Neutrales und basischessigsaures Bleioxyd brachten schmutzig braungelbe, gallertartige Niederschläge hervor. Alkalische Kupferlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Im Uebrigen verhält sie sich gegen die oben angeführten Reagentien dem Rhamnin ähnlich. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass dieser Stoff ein Gemenge von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi war, welche dem Rhamnetin hartnäckig anhängen.

Bei der Schwierigkeit der Reinigung, welche ich sowohl für das Rhamnin als für das Rhamnetin fand, ist es wohl denkbar, dass Kane ebenso wie Lefort nicht vollkommen reine Stoffe unter den Händen gehabt haben, und daraus würden sich ihre Angaben erklären.

Was die Zusammensetzung des möglichst gereinigten, jedoch noch nicht vollkommen stickstofffreien Rhamnins betrifft, so weichen die von mir erhaltenen analytischen Resultate von denen Gellatly's ab, was möglicherweise in einem verschiedenen Grade der Austrocknung seinen Grund hat. Die von mir untersuchten Proben waren zuerst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sodann im Schiffchen bis zum Schmelzen erhitzt worden und zeigten sich aschefrei.

1) 0,1285 = CO_2 0,255 HO 0,0615,
2) 0,116 = CO_2 0,2355 HO 0,0600,
3) 0,196 = CO_2 0,389 HO 0,0966.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Mittel
C	54,120	54,209	54,141	54,156
H	5,317	5,747	5,527	5,530
O	—	—	—	40,314

No. 1 und 2 aus olivengrünen, No. 3 aus braunen Beeren dargestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rochleder für die Ruberythrinsäure (C 54,1, H 5,1), von Hlasiwetz (C 54,05, H 5,15) und von mir (C 54,2, H 5,3) für das Quercitrin gefundenen sehr nahe überein. Mit der Ruberythrinsäure ist das Rhamnin selbstverständlich nicht in Beziehung zu bringen, während der Annahme, dass es mit dem Quercitrin isomer sei, Nichts entgegen zu stehen scheint.

XVII.

Ueber die Werthbestimmung des Indigs.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Versuche der Herren Erdmann und Frisch (dies. Journ. **92**, 485), welche durch die von Ullgren (dies. Journ. **97**, 57) bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigs durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigs viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indig begleitende Stoffe von den Massflüssigkeiten verbrauchen. Diese ebenso interessanten als werthvollen Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten Indigweisslösung durch Einwirkung:

a) des Sauerstoffs der Luft,

b) von oxydirenden Flüssigkeiten,

beruhen.

ad a. *Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblaugehalt sein.*

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau resp. Indigweiss bei 760 Mm. Bar. 46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigten Indigblau bei demselben Barometerstand und Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 C.C., also für 1,00 Grm. 46,06 C.C.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 C.C., also für 1,00 Grm. 45,5 C.C.

In gleicher Weise stimmen die Ergebnisse der Versuche, welche ich mit Indigsorten des Handels anstellte, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Lufteinschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem Java durch Wägen genau 27 p.C. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten 5,4 C.C. Luft, entsprechend 0,1166 Grm. oder 26,8 p.C. Indigblau.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 C.C. Luft, entsprechend 27,5 p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 und 27 p.C. Indigblau.

Ich unterlasse es, eine detaillirte Angabe aller von mir unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und zum Theil sehr zusammengesetzter Apparate, deren Herstellung mir viel Mühe und Zeit kostete, angestellter Versuche zu machen und erwähne nur, dass

bei Anwendung von Eisenvitriol und Kalk als Reductionsmittel die genauesten Zahlen erhalten werden, dagegen die Verwendung von Kalilauge und Glukose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht, die Methode mir im Allgemeinen gut stimmende Zahlen gegeben hat;

dagegen in mehreren wiederholten Fällen dieses nicht der Fall war, ob in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweisses oder des Gehalts an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung lasse ich unentschieden.

Ich gehe sogleich zu der unter b) erwähnten Methode über:

der Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch oxydirende Flüssigkeiten,

welche mir stets nahezu übereinstimmende Zahlen geliefert und ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann.

Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indig-

weisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welch letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhülfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 C.C. herausgenommen und zu 100 C.C. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

a) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
b) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
c) für 40 C.C. Flüssigkeit 1,45, also für 50 C.C. = 1,8 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

a) für 50 C.C. = 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung,
b) für 50 C.C. = 1,8 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Wir haben aber 50 C.C. Indigweisslösung mit 100 C.C. Eisenoxydlösung versetzt, demnach obige Zahl zu verdreifachen, um die für 50 C.C. Indigweisslösung verbrauchten C.C. chromsaure Kalilösung zu finden und erhalten so 5,25 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Lösung für 50 C.C. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte man 100 C.C. der-

selben Indiglösung mit 20 C.C. $^1/_{10}$ Eisenoxydlösung und gebrauchte nach der Filtration für je 50 C.C. Flüssigkeit:

a) 4,5 C.C.
b) 4,25 C.C.

im Mittel 4,37 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung,

demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung.

Es wurden ferner 200 C.C. Indigweisslösung mit 20 C.C. einer etwas stärkeren als $^1/_{10}$ normalen Eisenoxydlösung versetzt und vom Filtrat

für 50 C.C. 4,7 C.C.
„ 100 „ 9,3 „

also für 150 C.C. 14,0 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

und demnach für 220 C.C. Flüssigkeit oder 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Die oben genannten Versuche haben demnach ergeben

für 50 C.C. Indigweisslösung 5,25 C.C.
für 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C.
für 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mittelst einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 C.C. 0,8 C.C.
für 100 C.C. 1,5 C.C.
für 150 C.C. 2,4 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale Mengen Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewahrheitet. Zu dem ersten Versuch verwandte ich 1,40 Grm. Indig, 3 schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 C.C. Wasser; zu dem zweiten 2,10 Grm. desselben Indig, eben so viel Eisensalz, Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweisslösungen wurden je 100 C.C. herauspipettirt, die ersten 100 C.C. zu 20 C.C., die zweiten 100 C.C. zu 30 C.C. $^1/_{10}$ Eisenoxydlösung gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat brauchte

für 50 C.C. a) 3,45 C.C.
b) 3,45 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung,

demnach 120 C.C. = 100 C.C. Indigweisslösung = 8,28 und 340 C.C. Indigweisslösung (oder 1,40 Indig) = 28,152 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung.

50 C.C. von 2 brauchten:

a) 4,75 C.C.

b) 4,75 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung,

demnach 130 C.C. = 100 Indigweisslösung = 12,35 C.C. oder 340 Indigweisslösung (= 2,10 Indig) = 41,99 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung.

Die bei 2 verwendete Indigmenge verhält sich zu der bei 1 verwendeten wie 3 : 2 und sollten demnach die gefundenen C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen, wie es in der That der Fall ist, denn

$$3 : 2 = 41,99 : x$$

x = 27,993, anstatt der gefundenen 28,152 C.C. Chromlösung.

Die Differenz beträgt 0,159 C.C. Chromlösung und erscheint sehr klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss durch nahezu Verzehnfachung der ursprünglich für 50 C.C. Eisenlösung verbrauchten C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung erhalten wurde.

Es bleibt noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode im Princip richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der unterdessen mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten stärkeren Lösung zweimal 100 C.C. herausgenommen.

Die ersten 100 C.C. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt, das Indigblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und Salzsäure und zu wiederholten Malen dann noch mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,1175 Grm. Indigblau.

Die zweiten 100 C.C. in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst $^1/_{10}$ Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 C.C. gebraucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd 2 Aeq. Oxydul zu bilden, denn

$$C_{16}H_6NO_2 + Fe_2O_3 = 2FeO + C_{16}H_5NO_2 + HO.$$

1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung entspricht aber $^2/_{10000}$ At. Eisenoxydul oder $^1/_{10000}$ At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau

in Grammen ausgedrückt, also ist 1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 0,0131 Grm. Indigblau.

Obige 9,1 C.C. entsprechen also 0,11921 Grm. Indigblau, welche Zahl mittelst der oben auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen genügend stimmt.

Für 1,4 Grm. einer Indigsorte, welche nach früheren Versuchen 27 p.C. Indigblau enthielt, habe ich 28,152 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung verbraucht, welche für 1,31 Grm. 26,34 C.C. entsprechen und diese Zahl ist gleich dem Procentgehalt der Substanz an Indigblau. *Die Umwandlung erfolgt demnach nach Atomgewichten.*

Damit 1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 1 p.C. Substanz anzeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörige feine Vertheilung des Indigs, für Anwendung der genügenden aber nicht allzugrossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge getragen werden muss. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewandt werden. Ich bediene mich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylinderförmiger mittelst gut schliessenden Glasstopfen versehener Gläser, welche genau 300 C.C. fassen oder, wenn etwas mehr, eine entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten zugesetzt erhalten und löse darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nehme ich 100 C.C. davon heraus, gebe sie zu $66^2/_3$ C.C. einer mittelst Schwefelsäure angesäuerten $^1/_{10}$ Eisenalaunlösung, filtrire und messe 100 C.C. vom Filtrate mittelst $^1/_{10}$ Chromlösung entweder in einer Messröhre, welche in $^1/_5$ C.C. eingetheilt ist oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 C.C. in 100 Th. getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 p.C. Indigblau im Indig.

Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indigs in zwei Stöpselgläsern gelöst. 100 C.C. von dem im Glase zu $66^2/_3$ $^1/_{10}$ mittelst Schwefelsäure angesäuerter Eisenalaunlösung ge-

geben und hiervon 100 C.C. mittelst $^1/_{10}$ chromsaurer Lösung gemessen. Man verbrauchte 56 Theilstriche $(= \frac{56}{5} = 11{,}2$ C.C.). Würde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden sein, so würde ich 58,36 Theilstriche verbraucht haben und diese Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 C.C. der zweiten Indiglösung wurden durch Lufteinschlagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der Niederschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. *Man erhielt* 0,234 *Grm. Indigblau.*

Diese 100 C.C. Lösung (oder = 0,2346 Indigblau) entsprechen dem $^1/_3$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge, also: $\frac{1{,}257}{3} = 0{,}419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig 58,36 p.C. Indigblau, *demnach* 0,419 *Grm.* 0,244 *Grm.* Indigblau, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen stimmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die herausgenommenen 100 C.C. Indiglösung durch Wasser ersetzt, die Gläser wieder zugekorkt, nach vollkommenem Gelbwerden je 100 C.C. mit $66^2/_3$ C.C. Eisenalaunlösung versetzt und von der filtrirten Lösung 100 C.C. mittelst chromsaurer Lösung bestimmt.

Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da die Indiglösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung verbrauchte, um $^1/_3$ verdünnter war, so hätte ich nach der Rechnung brauchen sollen:

$$\begin{array}{r} 56 \\ -\ 18{,}66 \\ \hline 37{,}34 \end{array} \text{ Theilstriche.}$$

Also auch hier Uebereinstimmung.

Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indigweiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.

XVIII.

Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen.

Von

Dr. Wilh. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1868.)

Die bisher zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Roheisen in Anwendung gebrachten Methoden lassen sich wesentlich auf zwei Principien zurückführen. Sie beruhen entweder auf einer directen Oxydation des Roheisens und Fällung und Bestimmung der durch Oxydation des vorhandenen Schwefels entstandenen Schwefelsäure als Barytsalz, oder sie bezwecken zunächst die Ueberführung des vorhandenen Schwefels in Schwefelwasserstoff, durch dessen Umsetzung mit einem geeigneten löslichen Metallsalze zuerst ein unlösliches Schwefelmetall dargestellt und dieses entweder direct gewogen oder, was präciser ist, nach vorgehender Oxydation desselben ein passendes schwefelsaures Salz dargestellt und aus der Menge dieses endlich der ursprüngliche Schwefelgehalt berechnet wird. Die ersteren, zu denen die von Morfit und J. Booth *) angewandte und die von J. Nicklès **) empfohlene gehören, sind, wie das schon von E. Nicholson und D. Price ***), dann von G. Lippert †), so wie von R. Fresenius ††) erörtert worden ist, und wie ich mich neuerlich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, ziemlich unzuverlässig und kaum anzuempfehlen, während letztere, welche ursprünglich von E. Nicholson und D. Price in ihrer unten genannten Abhandlung angegeben, und später von G. Lippert sinnreich modificirt wurde, zumal unter Beachtung der zuletzt von R. Fresenius in seiner

*) Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 264, p. 388 u. No. 265, p. 411.

) Compt. rend. t. **55, 503.

***) Philos. Magaz. (4) **11**, No. 71, p. 169.

†) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 39.

††) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 439, so wie dessen Anleitung zur quant. chem. Analyse, 5. Aufl., p. 823.

trefflichen Anleituug zur quantitativen chemischen Analyse angegebenen Sicherheitsmaassregeln ohne Zweifel völlig genaue Resultate erreichen lässt. Dagegen lässt sich anderseits nicht läugnen, dass eben diese letztere Methode der Schwefelbestimmung, was ihre Ausführung erfordert, ziemlich mühevoll und zeitraubend ist, wie denn auch der Umstand, dass man völliger Sicherheit halber immer genöthigt ist, den in Salzsäure unlöslichen Rückstand mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zu schmelzen, und die so erhaltene Masse weiter auf Schwefelsäure zu prüfen und diese nöthigenfalls zu bestimmen; abgesehen dass die Complication, die das Verfahren hierdurch erleidet, eben nicht zur Verminderung der Fehlerquellen beiträgt. Es schien mir unter diesen Umständen nicht ganz überflüssig, ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehalts aufzusuchen, und anlässlich verschiedener Roheisenanalysen, wie sie mir im hiesigen Laboratorium wiederholt vorgekommen sind, hatte ich mehrfach Gelegenheit, darauf bezügliche Versuche anzustellen, deren Resultate so günstig waren, dass ich das Verfahren, zu dessen Anwendung sie mich führten, als ein recht brauchbares, der Mittheilung für werth erachte. Mein Verfahren, wie ich es anzuwenden pflege, ist in Kürze folgendes. Ich bringe eine abgewogene, nicht zu geringe Menge des zu prüfenden mässig fein vertheilten Roheisens in einen geräumigen Glaskolben und übergiesse dasselbe mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, vom Säureüberschuss möglichst befreiten Auflösung von Eisenchlorid, und digerire, während ich dem Kolben eine geneigte Stellung gebe, 8—10 Stunden unter mässigem Erwärmen. (Es genügt eine Temperaturerhöhung auf 23—30^0 C.)

Unter schwacher Gasentwicklung und unter Bildung von Eisenchlorür erfolgt in der oben angegebenen Zeit die Lösung der Hauptmenge des Eisens, und es hinterbleibt endlich eine lockere, schwarze Masse, welche neben geringen Mengen noch ungelösten freien Eisens, sämmtlichen Graphitkohlenstoff, Schwefel, Phosphor, so wie fast den gesammten Siliciumgehalt des Roheisens enthält. Wird nunmehr dieser, nicht weiter lösliche Antheil auf einem Filter gesammelt, möglichst

rasch gewaschen und endlich getrocknet, so hat man ein Material, durch dessen directe Oxydation man leicht, und ohne Verlust befürchten zu müssen, sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure überführen und als Barytsalz weiter der Wägung zuführen kann. Die Oxydation nehme ich in der Art vor, dass ich die genannte rückständige Masse sammt dem Filter in einen Porzellantiegel eintrage, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von drei Theilen salpetersaurem Kali und einem Theile Aetzkali, beide selbstverständlich schwefelsäurefrei, überdeckt ist, und nach dem Eintragen des zu oxydirenden Materials dieses weiter mit einer Partie des oxydirenden Gemenges überschichte. Der so beschickte Tiegel wird anfangs mässig und erst allmählich stärker erhitzt, und zwar so lange, bis eine möglichst vollständige Oxydation erreicht ist. Die erhaltene Schmelze, welche nunmehr allen Schwefel als schwefelsaures Salz neben gleichzeitig entstandenem phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Salze und einer Partie von Eisenoxyd enthält, wird geradezu in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt, und aus dem klaren Filtrate nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mittelst Chlorbaryum sämmtliche Schwefelsäure als Barytsalz gefällt, und endlich als solches der Wägung unterworfen. Die Resultate dieser Bestimmungsmethode fallen, sofern mit irgend einiger Präcision gearbeitet wird, sehr genau aus, und weichen kaum wesentlich von den nach der von G. Lippert und R. Fresenius mit Recht als zuverlässig empfohlenen Methode erhaltenen Resultaten ab. So fand ich in einer Sorte Roheisen bei Bestimmungen nach der G. Lippert'schen Methode, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt	=	0,197 p.C.
" " " II. " "	=	0,178 p.C.
Im Mittel sonach	=	0,187 p.C.

Bei der Bestimmung nach meinem oben erörterten Verfahren, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt	=	0,201 p.C.
" " " II. " "	=	0,189 p.C.
Im Mittel sonach	=	0,195 p.C.

In einer zweiten Sorte Roheisen fand ich nach der G. Lippert'schen Methode einen Schwefelgehalt von
= 0,342 p.C.
Nach meinem Verfahren einen Schwefelgehalt = 0,360 p.C.

Das Verfahren von J. Nicklès lieferte einen gelb gefärbten schwefelsauren Baryt, dem sich die letzten Reste anhängenden Eisenoxydsalzes nicht völlig entziehen liessen, aus dessen Menge sich ein Schwefelgehalt von 0,491 p.C. in demselben Roheisen berechnete.

Es ist selbstverständlich, dass sich bei der Anwendung des von mir im Vorhergehenden besprochenen Verfahrens mit Leichtigkeit auch die Bestimmung des Phosphorgehalts wird ausführen lassen, so wie dass für Fälle, wo es nicht auf äusserste Genauigkeit ankommt, auch eine Bestimmung des Siliciumgehaltes sich nebenbei ohne wesentliche Schwierigkeit erreichen lassen wird.

XIX.

Notizen.

Von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

I. Ueber Beschwerung der Seide.

Im Jahre 1864 hatte ich Gelegenheit einen interessanten Fall von Beschwerung der Seide kennen zu lernen. Eine Bandfabrik in Basel hatte eine Partie Seide gekauft, welche nach der Aussage des Verkäufers, welcher über die Ursache des eigenthümlichen Aussehens der Waare befragt wurde, durch Meerwasser havarirte und nachher ausgewaschene, sonst aber ächte Japanseide sein sollte. Beim sogenannten Abkochen oder Absieden in kochender Seifelösung sollte diese Seide höchstens um 10 p.C. an Gewicht abnehmen, während doch gewöhnliche Japanseide beim Abkochen ungefähr 20 p.C. ihres Gewichts verliert. Das betreffende Haus glaubte desshalb einen Vortheil von circa 10 p.C. zu finden und einen höheren Preis anlegen zu können, um so mehr, als ein Muster

derselben oder einer ähnlichen Partie Seide beim Soupliren pari geblieben sein sollte. Als aber nach dem Kaufe dieser fraglichen Waare grössere Partien derselben zwei Färbern zum Souplefärben übergeben waren, mit der Empfehlung, dieselben sorgfältig zu behandeln, damit keine Gewichtsabnahme stattfinde, berichtete bald der eine der beiden Färber, dass schon durch blosses Auswaschen die Seide um 10 p.C. abgenommen habe, und dass dabei eine Unmasse von Unreinigkeiten in das Waschwasser übergegangen sei, dass demnach von Parifärben keine Rede sein könne. Der andere Seidenfärber berichtete dasselbe und schlug die chemische Untersuchung des trübe gewordenen Auswaschwassers vor, indem er selbst durch praktische Erfahrung zu der Ansicht gelangt war, dass eine Beschwerung der Seide mit Palmseife oder Palmöl oder Bleizucker stattgefunden habe.

Ich erhielt zur Untersuchung: 1) eine schmutzig gelblich-weisse trübe Flüssigkeit, das heisst eine Sodalösung, womit der Färber eine Partie Seide zur vorläufigen Untersuchung behandelt hatte; 2) eine Anzahl Seidenstrangen, wie sie die Bandfabrik gekauft hatte.

Die Substanz, durch welche die Sodalösung getrübt war, bestand aus: a) einer geringen Menge eines wachsähnlichen Körpers, b) viel kohlensaurem Kalke, ziemlich viel kohlensaurer Magnesia, ziemlich viel Gyps, nebst etwas Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Da aber in Folge Einwirkung von Soda (unreine calcinirte des Handels) auf die zur Beschwerung der Seide angewandten Stoffe diese eine Veränderung erlitten, das heisst in andere Verbindungen sich umgewandelt haben konnten, so war eine Untersuchung der Seide selbst nothwendig.

Die Seide verlor beim Trocknen bei 100° C. 7,185 Gewichtsprocente Feuchtigkeit;

durch Behandlung mit kaltem destillirten Wasser	7,158 p.C.	9,954 p.C.
und durch weitere Behandlung mit kochendem Wasser	2,796 p.C.	

was mit dem Resultate der beiden Färber übereinstimmt.

Die trüben wässrigen Auszüge enthielten *mechanisch suspendirt:* viel kohlensauren Kalk, etwas kohlensaure Magnesia, nebst etwas Eisenoxyd und Thonerde; *wirklich gelöst:* Chlorcalcium, wenig Chlormagnesium und etwas Chlornatrium.

Eine andere Strange gab an kaltes Wasser theils mechanisch suspendirt, theils wirklich gelöst 7,384 p.C. ab, worunter 2,422 p.C. Mineral- und 4,962 p.C. organische Stoffe. An kochendes Wasser gab sie weitere 4,163 p.C. ab, wovon aber nur 0,485 p.C. mineralischer Natur waren, und hiervon nur 0,227 p.C. wirklich gelöst wurden.

Beim Einlegen der Seide in concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser konnte selbst nach Verfluss von 12 Stunden keine Veränderung bemerkt werden, und in einem salzsauren Auszuge der Seide entstand durch Schwefelwasserstoffgas keine Fällung.

Die Seide hinterliess eine grauliche Asche, deren wässeriger Auszug starke alkalische Reaction zeigte, und nebst Spuren von Kohlensäure: Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Natron enthielt, während in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen Aschentheile keine schweren Metalle, wohl aber Eisenoxyd und Thonerde, Phosphorsäure, viel Kalk und Magnesia enthalten waren. Beim Uebergiessen des nach Behandlung mit Wasser gebliebenen Rückstands der Asche mit Salzsäure zeigte sich starkes Brausen, das von Kohlensäure herrührte.

Die Seide gab ausser den unorganischen Stoffen noch einen eiweissartigen und namentlich einen leimartigen Stoff an kaltes Wasser ab.

Unstreitig war etwas mit der Seide geschehen. Wenn auch die Anwesenheit von Chlornatrium darauf hindeutete, dass die Seide mit Meerwasser in Berührung gekommen sein konnte, so bewiesen doch die anderen vorgefundenen Mineralsalze, namentlich der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia, dass eine absichtliche Beschwerung stattgefunden haben musste. Auch die Menge des Chlorcalciums und Chlormagnesiums ist im Verhältnisse zu derjenigen des Chlornatriums zu gross, als dass die Anwesenheit dieser beiden

Stoffe der Berührung der Seide mit Meerwasser zugeschrieben werden dürfte.

Beschwerungen der Seide kommen nicht selten vor; sie haben oft den Nachtheil, die Seide mit der Zeit anzugreifen, ihr den Glanz und die Glätte zu nehmen, auch eine ungleiche Aufnahme der Farbstoffe zu verursachen. Letzterer Nachtheil zeigte sich deutlich beim Färben der untersuchten Seide mit Anilingrün.

II. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schweiz.

Derselbe enthielt im lufttrockenen Zustande:

Wasser	23,167 p.C.	100 p.C.
Aschenbestandtheile .	7,865 „	
Kohlenstoff	40,095 „	
Wasserstoff	4,528 „	
Sauerstoff	21,505 „	
Stickstoff	2,840 „	

Die Asche enthielt: Chlor, Schwefelsäure (sehr viel), Spuren von Phosphorsäure, Natron, Magnesia, Kalk (sehr viel), Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde (sehr viel).

III. Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürenberg bei Langenbruck in Baselland.

Das Wasser wurde mir im April 1862 durch den Besitzer des Dürenbergs, Herrn Altbürgermeister Burckhardt-Ryhiner, in mehreren wohlverschlossenen Flaschen zur Untersuchung übergeben, wobei ich jedoch nur auf die festen Stoffe Rücksicht nahm. Nur im Wasser einer Flasche konnte Schwefelwasserstoffgas nachgewiesen werden, welches sich möglicherweise durch Zersetzung des Gypses durch hineingefallene Korkstückchen gebildet hatte. Das Wasser reagirte schwach alkalisch, etwas auf Nitrate und enthielt nur wenig organische Stoffe.

Es enthielt in 1000 C.C.:

1,636 Grm. wasserfreien schwefelsauren Kalk (CaO,SO_3), entsprechend
2,069 „ ($CaO,SO_3 + 2HO$), ferner
0,185 „ schwefelsaure Magnesia (MgO,SO_3),
0,019 „ kohlensauren Kalk (CaO,CO_2),

0,024 Grm. kohlensaure Magnesia (MgO,CO_2),
0,008 „ kohlensaures Eisenoxydul (FeO,CO_2),
0,005 „ Kieselerde,
0,060 „ Chlor (in Verbindung mit Alkalimetallen),

ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian, Ammoniak, Phosphorsäure, Salpetersäure und organischen Stoffen, welche, sowie auch die Alkalien, nicht quantitativ bestimmt wurden.

Die Gesammtsumme des bei 100° C. getrockneten Rückstands von 1 Liter Wasser betrug 2,503 Grm.

IV. Ueber das in Basel verkäufliche Arrow-Root.

Die im Jahre 1860 von mir ausgeführte mikroskopische Untersuchung ergab, dass das von den chinesischen Missionsstationen kommende Arrow-Root *Curcuma (leucorrhiza?)* ist. Die in Basel in den verschiedenen Apotheken verkauften Sorten waren folgende: *Maranta arundinacea* oder Marantastärke, Chili-Arrow-Root, *Manihot utilissima* oder Rio- oder Brasilianisches Arrow-Root und *Curcuma (leucorrhiza?)*.

Vermischungen des ächten Arrow-Roots mit anderen Stärkemehlarten kommen hier und da vor; so fand ich zwei Mal Sagomehl mit *Maranta arundinacea*, zwei Mal Chili-Arrow-Root mit mehr oder weniger Kartoffelstärkemehl vermengt.

V. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten.

Im Jahre 1862 untersuchte ich 212 aus verschiedenen Verkaufsläden zu Basel durch die Polizei bezogene Oblatenmuster, wobei sich folgende Resultate herausstellten.

Alle rothen Oblaten erwiesen sich als giftig, indem sie mit der Oblatenmasse innig vermischte Mennige enthielten.

Die gelben Oblaten waren meist, die canariengelben immer mit Chromgelb, also chromsaurem Bleioxyd, gefärbt.

Viele der weissen Oblatenmuster enthielten Bleiweiss.

Die übrigen Farben waren unschuldiger Natur, nur die blauen und grünen Oblaten enthielten hier und da Berlinerblau und Chromgelb. Die mit Ultramarin gefärbten Oblaten hinterlassen nach dem Verbrennen eine ultramarinblaue Asche,

welche mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dabei sich entfärbt, während die Farbe der Asche durch kochende Aetzkalilösung nicht verändert wird. Die schwarzen Oblaten hinterliessen eine röthlichgelbe Asche, worin viel Eisenoxyd; gegen Zinnsalz plus Salzsäure, gegen Chlorkalk und gegen Säuren verhielt sich die schwarze Farbe wie Blauholzschwarz. Die hell- und dunkelrosarothen Oblaten waren mit unschuldigen Farben gefärbt worden; in ihrer Asche fanden sich nur Thonerde. Die chamoisgefärbten enthielten viel Eisenoxyd, ebenso die chocoladebraunen. Die übrigen Modefarben enthielten ausser Thonerde und Eisenoxyd keine Metallverbindungen.

Bei den weissen, strohgelben, hellbläulichgrauen, blauen und grünen lässt sich aus der Färbung kein Schluss ziehen, eine chemische Untersuchung ist hier nothwendig; die schwarzen, violetten, rosagefärbten und braunen Oblaten möchten stets unschädlicher Natur sein. Die schwarzen und braunen sind, vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, am meisten zu empfehlen.

Was nun aber den Gehalt der Oblaten an giftigen Farbstoffen anbetrifft, so haben sich mir bei der quantitativen Analyse rother und weisser Oblaten folgende Resultate ergeben:

1) 36 Stücke rothe Oblaten, von 5 Cm. $5^1/_2$ Mm. Durchmesser, von 28,103 Grm. Gewicht, hinterliessen beim Einäschern 7,544 Grm. einer gelben Asche, entsprechend 26,844 p.C. des Gewichts der Oblaten. Diese Asche enthielt 4,444 Grm. Blei, entsprechend 4,902 Grm. Mennige, welche somit 17,444 Gewichtsprocente der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,136 Grm. Mennige oder 0,123 Grm. Blei.

2) 20 Stück rothe Oblaten, von 5 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 14,754 Grm. Gewicht, enthielten 1,810 Grm. Blei = 1,996 Grm. Mennige, was 13,529 Gewichtsprocent der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt 0,100 Grm. Mennige oder 0,090 Grm. Blei.

3) 18 Stück rothe Oblaten, von 4 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 7,910 Grm. Gewicht, enthielten 2,438 Grm. Blei oder 2,689 Grm. Mennige, was 33,992 p.C. der Oblatenmasse

ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,149 Grm. Mennige = 0,135 Grm. Blei.

4) 48 Stücke weisse Oblaten, von 2,457 Grm. Gewicht, hinterliessen 0,552 Grm. Asche, worin 0,032 Grm. Blei, entsprechend 0,041 Grm. Bleiweiss (PbO,CO_2); 100 Gewichtstheile Oblaten enthielten hiervon 1,668 p.C.

XX.

Notizen.

1) Ueber die Nadeln von *Abies pectinata*

theilt Rochleder in den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Juli 1868, folgendes mit.

Die zur Untersuchung verwendeten Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden mit so viel Weingeist übergossen, dass sie etwas bedeckt wurden, und der Weingeist zum Sieden erhitzt. Das alkoholische Decoct wurde heiss abcolirt und die Nadeln mit siedendem Wasser behandelt. Die Behandlung mit Weingeist ist nöthig, um das Ausziehen mit Wasser vornehmen zu können. Behandelt man die Nadeln von vornherein mit Wasser, so nimmt dieses sehr wenig daraus auf. Der Weingeist entzieht den Nadeln viel Wachs, von dem später die Rede sein wird.

Das wässrige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Wasser zu einem Brei vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löst sich ein Theil des Niederschlags auf, während ein andrer Theil ungelöst bleibt. Die Lösung wurde durch ein Filter vom ungelösten Theil getrennt, mit Ammoniak ein grosser Theil der Säure neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff der Rosskastanie ($= \text{Є}_{13}H_{12}\Theta_6$).

Ich habe schon früher erwähnt, dass der Rosskastanien-

gerbstoff sowohl, als das rothe Product, welches daraus durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure entsteht, in einer löslichen und einer unlöslichen Modification existiren. Ich habe die mir zu Gebote stehende Portion Gerbstoff aus Tannennadeln dazu verwendet, einige Versuche über diesen Uebergang des löslichen Gerbstoffs in den unlöslichen anzustellen. Ich habe gefunden, dass der lösliche Gerbstoff ohne alle Anwendung von Wärme in die unlösliche Modification übergeführt werden kann. Wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das sechs- bis achtfache Volumen an Aether zufügt, umschüttelt und in einem verschlossenen Gefässe das Gemische 10 bis 12 Stunden stehen lässt, so ist der Gerbstoff in grossen, rehfarbenen Flocken vollständig ausgeschieden. Man trennt ihn durch ein Leinwandfilter vom Aether und der wässrigen, salzsauren Flüssigkeit, wäscht ihn mit Wasser ab und lässt ihn an der Luft trocken werden. Zerrieben stellt er ein rehfarbenes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unlöslich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge löslich ist. Heisses Essigsäurehydrat löst diesen coagulirten Gerbstoff nicht auf. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, der nicht gelöste Gerbstoff färbt sich dabei dunkel rothbraun. Durch Kochen mit Kalilauge tritt vollkommene Lösung ein. Diese ist nicht verschieden von einer Lösung des Kastanienroths in heisser Kalilauge. Der coagulirte Gerbstoff mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schön rothe Lösung, während die Hauptmasse ungelöst bleibt. Mit Wasser und Salzsäure gekocht, wird der coagulirte Gerbstoff röthlich, löst sich jedoch nicht auf.

Der Uebergang aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand ist mit einem Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Gerbstoff verbunden.

$$4(\Theta_{13}H_{12}\Theta_6) = \Theta_{52}H_{46}\Theta_{23} + H_2\Theta.$$

0,2708 coagulirten Gerbstoffs gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,5947 Kohlensäure und 0,1132 Wasser.

	Ber.	Gef.
C_{52}	60,11	59,89
H_{46}	4,42	4,64
O_{23}	35,47	35,47
	100,00	100,00

Die übrigen Bestandtheile der Tannennadeln werde ich später zu besprechen Gelegenheit haben.

---

2) Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Der Aethylchloräther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss auf 140° erhitzt, giebt nach Lieben (Anz. d. Wien. Akad.) als Hauptproducte Jodäthyl, äthylirtes Jodäthyl und Chlorwasserstoffsäure. Bei einem zu geringen Verhältniss von Jodwasserstoffsäure werden noch allerlei Nebenproducte erhalten, unter denen das äthylirte Chloräthyl bemerkenswerth ist. Das Jodäthyl wird vom äthylirten Jodäthyl durch fractionirte Destillation getrennt. Letzteres Product wird dann, um den entsprechenden Alkohol daraus darzustellen, entweder mit feuchtem Silberoxyd oder besser mit essigsaurem Silber behandelt. In beiden Fällen entwickelt sich Butylen, ausserdem wird im ersten Falle direct der äthylirte Aethylalkohol, im zweiten Falle das entsprechende Acetat erhalten, das dann durch Kali verseift werden muss.

Der äthylirte Aethylalkohol siedet bei 99° und besitzt ein spec. Gew. von 0,827 bei 0°. Unter den vier isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie voraussehen lässt, muss dem hier erhaltenen die Formel

$$C\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ C_2H_5\\ H\\ OH\end{array}\right.$$

beigelegt werden, wonach er als ein secundärer Alkohol und zwar als Aethylmethylcarbinol erscheint. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert dieser Alkohol weder Buttersäure noch Isobuttersäure, sondern Essigsäure.

An die in der Abhandlung niedergelegten Resultate anknüpfend discutirt Prof. Lieben die Frage, ob die von

Würtz entdeckten, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} abgeleiteten sogenannten Hydrate (Butylen-, Amylen-Hydrat u. s. w.) eine besondere Classe von Alkoholen ausmachen, und kommt dabei zu einem negativen Resultat, indem er darauf aufmerksam macht, dass der von ihm beschriebene Butylalkohol alle Eigenschaften eines Butylenhydrats besitzt und doch zugleich als äthylirter Aethylalkohol angesehen werden muss.

---

3) Melopsit.

Diese von Breithaupt aufgestellte Mineralspecies ist von Goppelsröder der chemischen Untersuchung unterworfen worden.

Das Resultat hat nun dasjenige der bereits früher angestellten Löthrohrprobe von Prof. Fischer und das in seiner Clavis der Silicate über den Melopsit gesagte, dass er nämlich nicht zu den Thonen gehöre, bestätigt. Wie aus der nachfolgenden Zusammensetzung hervorgeht, reiht er sich zunächst an den Kerolith an, mit dem er auch äusserlich sehr viel Uebereinstimmendes hat. Während jedoch der Melopsit löslich in Salzsäure ist, ist es der Kerolith nicht. Die schwankende Zusammensetzung des Keroliths wird so angegeben:

28—63 p.C. Magnesia,
2 p.C. Thonerde,
46—53 p.C. Kieselerde,
11—21 p.C. Wasser.

Nach früheren Angaben von Breithaupt sollte im Melopsit Magnesia untergeordnet, Thonerde vorherrschend sein.

Das zur Analyse verwendete Material stammte aus Neudeck in Böhmen; es war derb, aus kleinen Trümmern bestehend; der Bruch war muschlig und glatt, von grünlichweisser Farbe. Im Kölbchen gab es ziemlich viel Wasser aus; beim Glühen zeigte sich vorübergehende schwache bis starke Schwärzung; beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali entstand eine grüne Masse.

Die Analyse zweier Proben, welche von demselben Stücke abgeschlagen worden waren, ergab folgendes Resultat:

Verlust bei 160° C.	11,538	p.C.
Weiterer Verlust beim Glühen	4,017	„
Kieselerde	44,152	„
Magnesia	31,589	„
Kalk	3,404	„
Eisenoxyd	0,019	„
Thonerde	4,949	„
	99,668	p.C.

In sehr geringer Menge sind noch vorhanden: Manganoxyd, Kali und Natron.

Die Zusammensetzung des bei 160° C. getrockneten Minerals ist demnach, auf 100 p.C. berechnet, die folgende:

Verlust beim Glühen (Wasser und organisches)	4,558	p.C.
Kieselerde	50,099	„
Magnesia	35,844	„
Kalk	3,862	„
Eisenoxyd	0,021	„
Thonerde	5,616	„
	100,000	p.C.

Der Melopsit ist demnach kein Thonerde-, sondern ein Magnesiasilicat, mit einem nur geringen Gehalte an Thonerde.

---

4) Zur Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wässern

schlägt F. Bellamy (Compt. rend. t. 65, p. 799) eine Thonerdelösung vor, die man sich auf folgende Weise bereitet. In eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Wasser bringt man nach und nach 12 C.C. einer Lösung von kaustischem Kali von 10 p.C. Der Niederschlag verschwindet nach jedem Zusatz und man erhält so eine klare Lösung, die sich gut hält. Die auf diese Weise bereitete Thonerdelösung enthält fast die Hälfte Kali mehr als der Alaun und die Thonerde darin ist überdies weniger fest gebunden. Das Verfahren nun beruht auf der Thatsache, dass Thonerde mit den organischen Substanzen des Wassers unlösliche Verbindungen, sogenannte Lacke eingeht, deren mehr oder weniger dunkle Farbe auf die Menge der organischen Substanz schliessen lässt. Mit der obigen Thonerdelösung prüft der Vf. ein Wasser auf folgende Weise. Er versetzt ein Liter desselben mit 5 C.C. der Thonerdelösung, wobei dieselbe durch die dreifache Wirkung

der Masse des Wassers, der doppeltkohlensauren Salze und der organischen Substanz zersetzt wird. Nach einigen Stunden setzt sich der aus Thonerde und organischer Substanz bestehende Niederschlag ab. Der Vf. lässt den Niederschlag in einer engen Röhre absitzen und schätzt die Menge desselben durch die Höhe, welche er darin einnimmt. Letztere steht im Zusammenhang mit der Menge der mineralischen und organischen Bestandtheile des Wassers. Auch durch die Färbungen, welche dergleichen Niederschläge einem gleichen Volumen Wasser ertheilen, glaubt Vf. hinreichend genaue Resultate für die Mengen der organischen Substanz zu erhalten.

---

5) Analyse des Wilsonits.

Das zuerst von Hunt unter dem obigen Namen beschriebene Mineral von Bathurst (W.-Can.) findet sich nach E. W. Root (Sillim. Amer. Journ. **45**, No. 133, p. 47) auch in der Grfsch. St. Lawrence, N.-Y., unweit Oxbow, und zwar gleicht es bis auf die geringere Härte dem rothen Skapolith von Bolton. Pfirsichblüthrothe prismatische Aggregate, spaltbar nach zwei unter einander rechtwinkligen Richtungen. Härte 3,5. Spec. Gew. = 2,77—2,78. Glasglänzend und durchscheinend. Leicht unter Aufschäumen schmelzbar, durch concentrirte Säuren zersetzbar unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure.

Nach Abzug von 15 p.C. beigemengtem Kalkspath ist die Zusammensetzung

Kieselerde	47,46
Thonerde	30,51
Magnesia	3,63
Kalkerde	0,53
Kali	8,78
Natron	2,43
Wasser	6,09
	99,43

ähnelnd dem Gieseckit, Parophyt, Dysyntribit und Agalmatolith.

Der Wilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüner Hornblende (Pargasit) und Steatit und durch die ganze Masse des Minerals sind kleine Graphitblätter verstreut.

XXI.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

(Im Auszuge aus dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

1) Die Darstellung des in meinen früheren Abhandlungen bereits angezeigten neuen Reactifs, welches für eine ganze Reihe von festen Kohlenwasserstoffen eben so werthvoll ist, wie der Schwefelwasserstoff für die Metalle, hat mich in letzter Zeit vorzugsweise beschäftigt, und es ist mir gelungen, diesen interessanten Körper auf eine leichte Weise in grösserer Quantität zu erhalten. Die grösste Ausbeute hat mir bis jetzt folgende Methode gegeben.

500 C.C. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. werden in einem geräumigen Kolben mit 2500 C.C. Wasser verdünnt, das Gemisch auf $+ 90^0$ C. erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (ich habe bis 15 Grm. genommen) meines fein geriebenen Körpers $C_{14}H_{10}$ *) eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen stark umgeschüttelt wird. Dabei sinkt der anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende und sich nur schwierig benetzende Kohlenwasserstoff allmählich in der Flüssigkeit unter, während seine Oberfläche sich unter Annahme einer gelben Farbe mit feinen nadelförmigen Krystallen bedeckt, bald aber nimmt er eine rothviolette Farbe an, indem zugleich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit sich dunkler färbt und salpetrige Dämpfe aufzutreten beginnen. Man fährt nun noch immer mit dem Umschütteln fort, weil sonst leicht ein Zusammenbacken des Kohlenwasserstoffs stattfindet, welches der Bildung des Reactifs nachtheilig ist und sorgfältig vermieden werden muss; wenn dann endlich der Kohlenwasserstoff sich gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, welche sich nach der Oberfläche der Flüssigkeit begiebt, sobald man mit dem Umschütteln innehält, so bringt man den Kolben in ein Sandbad und

*) $C = 12$, $H = 1$.

erhitzt unter öfterem Umschütteln zum Kochen. Dabei nimmt, unter reichlicher Ausstossung salpetriger Dämpfe, der gewöhnlich vorher noch röthliche, in der Flüssigkeit schwimmende Körper wieder eine gelbe Farbe an, und wenn nun die Bildung rother Dämpfe aufgehört hat, lässt man erst noch eine kleine Weile kochen und filtrirt dann unmittelbar. Man erhält dann auf dem Filter einen sehr voluminösen, strohgelben Körper, welcher sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von feinen Nadeln und zarten Blättchen erweist, und welcher nach gehörigem Auswaschen und Trocknen gewöhnlich 30 p.C. an Gewicht mehr beträgt als der angewendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte, gelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleine Menge eines dunkelgelben Niederschlages ab, auf welchen ich später zurückkommen werde. Die auch von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit kann ohne Zusatz neuer Säure noch mehrere Male zur Darstellung neuer Mengen des obigen Körpers benutzt werden, welcher das Rohproduct zur Darstellung des Reactifs bildet.

Dieses Rohproduct besteht der Hauptmasse nach aus einem Oxyproducte und einem Nitroproducte; letzteres ist das neue Reactif. Um dieses von jenem zu trennen, kann man auf verschiedene Weise verfahren, am einfachsten auf folgende: Man löst einen Gewichtstheil des Rohproducts in 1000 Raumtheilen 95procentigen Alkohols durch Kochen auf, also ein Gramm in einem Liter, und lässt die nöthigenfalls filtrirte Auflösung erkalten, wobei sehr bald eine durch Ausscheidung von sehr feinen Flittern des Reactifs hervorgebrachte Trübung der Flüssigkeit eintritt. Je nach der Menge der Auflösung und der Zeit des Erkaltens erhält man nun das Reactif in grösseren oder kleineren Blättchen, welche sich gewöhnlich nur theilweise zu Boden setzen und grossentheils lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man filtrirt am besten dann, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch einige Grade höher als die des Zimmers ist, und erhält dann sogleich ein ziemlich reines Product, dessen Menge ich von 35 bis 45 p.C. vom angewendeten Kohlenwasserstoff betragend fand. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich bei wei-

terem Erkalten und Stehen noch etwas Reactif ab, das aber gewöhnlich durch Nadeln von Oxyproduct verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter als das Reactif lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reactif verunreinigt, von dem man es dadurch trennen kann, dass man das Gemenge nach dem Trocknen in Steinkohlenöl auflöst. Beim Erkalten dieser Auflösung setzt sich zuerst nur Oxyproduct in nadelförmigen Krystallen ab, während das Reactif entweder auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, oder, wenn das Gemenge zu viel davon enthielt, erst später sich ebenfalls ausscheidet. Aus der Lösung in Steinkohlenöl, wozu ein bei ungefähr $+ 120^0$ C. siedendes Oel sich sehr gut eignet, kann man das Reactif, wenn sie nicht zu wenig davon enthält, durch Zusatz von Alkohol fällen, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in dem Oele allein. Das Gemisch, welches man dann durch Abdestilliren der Mutterlauge erhält, kann man zur Auflösung des Rohproducts behufs der Darstellung des Reactifs benutzen, welches in diesem Gemenge bei erhöhter Temperatur leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen, ebenso wie diess beim Alkohol der Fall ist, nur dass von diesem bedeutend mehr zur Auflösung erfordert wird, als von dem Gemische. Wie sich aus dem eben Gesagten von selbst ergiebt, kann man das Rohproduct auch direct in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproducts das Reactif durch Alkohol fällen, wozu man ungefähr 2 Theile des letzteren auf einen Theil Lösung bedarf. Trifft man den Zeitpunct richtig, wenn sich kein Oxyproduct mehr ausscheidet, so erhält man ein in mehr oder weniger gewundenen Blättchen sich ausscheidendes reines Product. Die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin, wird mir noch viel Gelegenheit geben, über die Trennung der beiden Körper Erfahrungen zu sammeln, und ich hoffe, darüber später noch genauere Angaben machen zu können.

Zur Ausmittelung der Reinheit des Reactifs habe ich immer das Mikroskop zu Hülfe genommen. Leider enthält es oft eine schwer zu entfernende Beimengung, den durch die

Einwirkung des directen Sonnenlichts auf Lösungen des Körpers $C_{14}H_{10}$ entstehenden Parakörper nämlich, dessen ich schon in meinem vorjährigen Berichte erwähnt habe. Wenn man nicht einen von diesem Parakörper freien Kohlenwasserstoff anwendet, so geht der Parakörper fast immer mit in das Reactif über, und man kann seine Anwesenheit leicht durch das Mikroskop nachweisen. Ausserdem aber kann das Reactif noch durch einen andern Körper verunreinigt sein, welcher ihm in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist, dem aber die Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, gänzlich abgeht. Von diesem Körper, den ich nur zufällig erhalten habe, kann man das Reactif durch das Mikroskop nicht unterscheiden; um daher von der Reinheit des Reactifs vollkommen überzeugt zu sein, muss man es noch einer besonderen Reinigungsmethode unterwerfen. Diese besteht darin, es mit einem Kohlenwasserstoffe zu verbinden und aus einer solchen, durch das Mikroskop als rein erkannten Verbindung wieder abzuscheiden.

Im Allgemeinen bilden sich die Verbindungen des Reactifs mit den Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht, allein mit dem Umkrystallisiren derselben hat es seine Schwierigkeiten. Sie bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffs zu ihrer Bildung, denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft Gemenge von Reactif und Verbindung, so dass also Kohlenwasserstoff in der Mutterlauge unverbunden zurückgeblieben ist. Dies sind Verhältnisse, welche erst beim genaueren Studium der betreffenden Verbindungen mit grösseren Mengen, als mir bisher zu Gebote standen, genau erörtert werden können, und ich will hier nur noch anführen, dass mir für eine Verbindung wenigstens die Abtrennung des Kohlenwasserstoffs noch gar nicht hat gelingen wollen, und dass sie im Allgemeinen schwer gänzlich zu bewerkstelligen ist.

Zur Darstellung des Reactifs in zur Analyse hinreichend reinem Zustande habe ich mich einer Verbindung bedient, welche aus einem bei + 193° C. erstarrenden Kohlenwasserstoffe erhalten worden war, demselben, welchen ich schon lange in reinem Zustande darzustellen mich erfolglos bemüht

habe und über den ich bald weitere Mittheilungen machen werde. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirte Verbindung anhaltend mit 95procentigem Alkohol, so sieht man ihre Farbe nach und nach verschwinden und durch das Mikroskop erkennt man, dass dies auf einer allmählichen Bildung gut ausgebildeter quadratischer Tafeln von schwach röthlicher Farbe beruht, welche endlich nach hinreichend langem Kochen allein ungelöst zurückbleiben. Man muss nun durch ein heisses Filter filtriren, denn die Lösung setzt beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge eines in blauvioletten Nadeln sich ausscheidenden Körpers ab, und nachdem man mit heissem Alkohol ausgewaschen hat, bleibt auf dem Filter das reine Reactif als pulverförmiger, aus mikroskopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Als ich ein solches Präparat in Steinkohlenöl löste, erhielt ich es einmal in langen, sehr brüchigen Nadeln krystallisirt, ein anderes Mal aber in flachen nadelförmigen Blättern.

Die Analyse wurde mit dem in langen Nadeln krystallisirten Präparate ausgeführt und gab folgende Resultate:

0,424 Grm. gaben 0,881 Grm. Kohlensäure = 56,667 p.C. Kohlenstoff, und 0,083 Grm. Wasser = 2,174 p.C. Wasserstoff.

0,500 Grm. gaben 36,8 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand = 9,24 p.C. Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_6N_2O_6$.

		Ber.	Gef.	
C_{14}	168	56,376	56,667	
H_6	6	2,013	2,174	
N_2	28	9,396	9,245	
O_6	96	32,215	31,914	als Verlust
	298	100,000	100,000	

Diese Formel aber hat schon **Anderson** für einen Binitroxanthracen genannten Körper aufgestellt, welchen er aus einer durch langes Kochen von Anthracen mit Salpetersäure erhaltenen harzartigen Masse durch Erhitzen mit einer kleinen Menge Alkohol ausgezogen hatte, und welchen er als rothes, beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich ausscheidendes, nur wenig Disposition zum Krystallisiren zei-

gendes Pulver beschreibt. Die Analyse dieses Körpers hatte ihm aber 58,66 p.C. Kohlenstoff und 2,73 p.C. Wasserstoff gegeben*), also 2,29 p.C. Kohlenstoff und 0,71 p.C. Wasserstoff mehr als die Formel verlangt, und da ausserdem für den angenommenen Stickstoffgehalt gar keine Beweise beigebracht sind, so erscheint die Formel sehr problematisch. Da aus dem angeführten hervorgeht, dass Anderson's Körper in der Wärme leicht in Alkohol löslich gewesen sein muss, so weicht er schon durch diese Eigenschaft bedeutend von meinem Reactif ab, welches in Alkohol höchstschwerlöslich ist, und es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Anderson einen anderen Körper als den meinigen vor sich gehabt hat, und dass aus der blossen Aufstellung der Formel keine Ansprüche auf die Entdeckung meines Reactifs für ihn abgeleitet werden können. Den Namen Binitroxanthracen nehme ich deshalb für mein Reactif nicht an, weil ich überhaupt meinen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ nicht als Anthracen anzuerkennen gesonnen bin und mit diesem Namen vielmehr den ungefähr bei $+ 193^0$ C. erstarrenden Körper zu bezeichnen gedenke. Ueber den meinem Körper zu gebenden Namen will ich mich aber, wie ich schon früher erklärt habe, erst dann entscheiden, wenn ich auch die anderen bereits von mir signalisirten Kohlenwasserstoffe genauer zu charakterisiren im Stande sein werde.

2) Mit meinem Körper $C_{14}H_{10}$ giebt das Reactif, wie ich bereits früher angeführt habe, eine brillante Verbindung von prachtvoll violetter Farbe, welche in rhombischen Blättern krystallisirt. Man erhält sie, wenn man 9 Th. des Reactifs und 10 Th. des Kohlenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöls löst, und die durch ein heisses Filter heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 25 p.C. mehr als das angewendete Reactif. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

0,660 Grm. gaben 1,709 Grm. Kohlensäure = 70,62 p.C. Kohlenstoff; und 0,207 Grm. Wasser = 3,48 p.C. Wasserstoff.

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. 22, part III, 1861, p. 686.

Diese Zahlen entsprechen aber der Formel

$$C_{14}H_{10} + C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$$

und bestätigen also die für das Reactif aufgestellte Formel:

		Ber.	Gef.
C_{28}	336	70,59	70,62
H_{16}	16	3,36	3,48
N_2	28	5,88	—
O_6	96	20,17	—
	476	100,00	

Demzufolge besteht die Verbindung in Procenten aus 37,395 Kohlenwasserstoff und 62,605 Reactif.

3) Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit obiger Formel des Reactifs hat mir die Analyse seiner Verbindung mit Stilben geliefert. Stilben, welches von Zinin nach der Methode von Laurent aus Bittermandelöl dargestellt war, geht eine brillante, in orangerothen Blättchen krystallisirende Verbindung mit meinem Reactif ein. Die Analyse derselben führte zu der Formel

$$C_{14}H_{12} + C_{14}H_6(NO_2)_2O_2.$$

Demzufolge enthält die Verbindung in Procenten 37,657 Stilben und 62,343 Reactif.

Das Reactif verbindet sich also mit den Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Pikrinsäure, zu gleichen Mischungsgewichten. Die Existenz einer Verbindung von 1 M.G. Kohlenwasserstoff auf 2 M.G. Pikrinsäure, wie sie Limpricht von seinem künstlichen Anthracen beschrieben hat, kann ich, gestützt auf vielfache Erfahrungen, nicht zugeben, und muss annehmen, dass Limpricht mit einem Gemenge zu thun gehabt hat.

4) Die aus der Verbindung meines Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{10}$ mit Pikrinsäure schon 1857 abgeleitete, und jetzt durch seine Verbindung mit meinem Reactif bestätigte Formel hat durch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes noch eine weitere Bestätigung erhalten. Diese Bestimmung ist von Herrn Troost im Schwefeldampfe ausgeführt worden.

Aus den erhaltenen Resultaten berechnet sich das spec. Gew. des Dampfes = 6,3; die theoretische Dichtigkeit, auf 2 Volumina berechnet, beträgt aber 6,145.

5) Zur Darstellung des Materials für meine Untersuchungen wurde vielfach Steinkohlenöl angewendet. Bei Anwendung von englischem Oel erhielt ich zweierlei krystallisirte Verbindungen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure. Bei Wiederholung der Versuche mit französischem Oel aus der Fabrik von Coupier in Passy sind meine früheren Resultate vollkommen bestätigt worden.

In der Fabrik von Coupier wurde mir auf meine Frage nach höher siedenden Oelen ein solches gezeigt, welches bei circa + 150° C. zu sieden begann, dessen Kochpunkt sich aber sehr bald steigerte und welches mir als nur einige Procente Naphtalin enthaltend bezeichnet wurde. Da ich fand, dass daraus eine grosse Menge von der in Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung erhalten werden konnte und diese eine reiche Ausbeute schweren Oels gab, so wurden 44 Kilogrm. dieses Oels der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen.

In dem Oele wurde zuerst in grossen Glaskolben auf 4 Th. desselben 1 Th. rohe käufliche Pikrinsäure heiss gelöst und nachdem die Unreinigkeiten, zu denen auch eine kleine Menge einer wässerigen Flüssigkeit gehörte, sich zu Boden gesetzt hatten, die heisse Lösung klar abgegossen und in einem grossen Glasgefässe in der Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Am anderen Tage war fast die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen erfüllt, welche zuerst auf einem Leinentuche gesammelt und in einer Presse möglichst von anhängender Oellösung befreit, dann aber zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme weiter getrocknet wurden. Ich erhielt 8,5 Kilo trockner Verbindung, von welcher je 800 Grm. in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Dabei ging zuerst ein ölartiger, in Wasser zu Boden sinkender Körper über, bald aber erstarrte dieses ölartige Destillat und sein Schmelzpunkt stieg fortwährend, so dass das Kühlrohr warm erhalten werden musste, um nicht verstopft zu werden. Als nur noch reine Wasserdämpfe übergingen, wurde die Lösung des pikrinsauren Ammoniaks noch heiss in verdünnte Schwe-

felsäure gegossen und nach dem Erkalten die Pikrinsäure durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen wiedergewonnen, um wieder von neuem angewendet zu werden.

Die Ausbeute an Naphtalin und schwerem Oele von dieser ersten Krystallisation konnte nicht bestimmt werden, denn es hatte sich das Kühlrohr verstopft und als das darin festgewordene gewaltsam herausgeschleudert wurde, ging ein nicht unbeträchtlicher Theil des Destillats verloren. Das übriggebliebene Gemenge von festem Naphtalin mit einer Auflösung desselben in Oel hat mir bei der sogleich anzuführenden Behandlung noch über 600 Grm. trockenes Naphtalin gegeben und mehr als doppelt so viel Oel. Es wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, und der auf demselben bleibende Krystallbrei in einer Presse stark ausgepresst, das flüssige Product aber einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° der Ruhe überlassen, wobei es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur auf ein Filter gebracht und der darauf zurückbleibende Krystallbrei abermals gepresst, das Flüssige aber, welches noch immer viel Naphtalin aufgelöst enthielt, der Destillation mit Wasser unterworfen*). Da der ölartige Körper viel leichter mit den Wasserdämpfen übergeht als das Naphtalin, so kann man die beiden Substanzen auf diese Weise, einigermaassen wenigstens, von einander trennen. Eine weitere Trennung ist mir dadurch gelungen, dass ich das naphtalinhaltige Oel in einer Retorte im Chlorcalciumbade erhitzte, während ich mittelst eines bis auf den Boden reichenden Rohres einen Luftstrom durchleitete; das Kühlrohr war mit einer kaltmachenden Mischung umgeben, damit nur das nicht erstarrende Oel in den Recipienten übergehe und die Temperatur des Bades wurde bis auf 150° C. und höher gesteigert. Auf diese Weise gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren

*) Um von dem flüssigen Producte möglichst wenig zu verlieren, kann man das gepresste Naphtalin noch zwischen Fliesspapier pressen, und dieses, so wie das zum Pressen benutzte Leinen, dann der Destillation mit Wasser unterwerfen.

von Naphtalin mit über*) und erst gegen das Ende der Destillation erstarrte das Destillat im Kühlrohre zu einer von Oel durchdrungenen krystallinischen Masse.

Leichter frei von Naphtalin als aus der ersten Krystallisation der pikrinsauren Verbindung erhielt ich den ölartigen Körper aus den folgenden Krystallisationen, denn die abgegossene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowohl wenn ich sie einer niedrigeren Temperatur aussetzte, als auch wenn ich von neuem darin Pikrinsäure auflöste, und zwar enthielten diese späteren Krystallisationen erst nur sehr wenig und später gar kein Naphtalin mehr. Schon als ich die im Zimmer keine Krystalle mehr gebende obige Mutterlauge eine Nacht hindurch einer Temperatur von — 4° C. aussetzte, schieden sich aus ihr noch 2075 Grm. nadelförmige Verbindung ab, und diese gab beim Zersetzen durch Ammoniak 607 Grm. (29,25 p.C.) eines ganz flüssigen Oels, welches selbst bei — 15° C. nicht erstarrte und erst bei der Destillation oder bei der angeführten Probe einen Gehalt an Naphtalin zu erkennen gab.

In der der Kälte ausgesetzt gewesenen Mutterlauge wurde nun zum zweiten Male Pikrinsäure gelöst und zwar im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 8 Th. Flüssigkeit, wozu gegen 4 Kilo Pikrinsäure gebraucht wurden. Daraus waren am anderen Tage bei der Zimmertemperatur 2330 Grm. Verbindung angeschossen, welche 665 Grm. (28,5 p.C.) eines nur eine sehr geringe Menge Naphtalin enthaltenden Oels gaben. Bei der Abkühlung bis auf + 8° C. lieferte diese Lösung weitere 2230 Grm. Verbindung, durch deren Zersetzung 670 Grm. (30,0 p.C.) eines kaum noch Spuren von Naphtalin enthaltenden Oels erhalten wurden, und als die Mutterlauge noch einige Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0° ausgesetzt gewesen war, hatten sich in ihr noch 1435 Grm. Verbindung gebildet, welche 450 Grm. (31,57 p.C.) eines kein Naphtalin mehr erkennen lassenden Oels gaben.

*) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit an der Luft liegen lässt; dabei verflüchtigt sich das Oel ziemlich leicht, während das viel mehr Zeit zur Verflüchtigung bedürfende Naphtalin krystallinisch zurückbleibt.

Es wurde nun noch zum dritten Male Pikrinsäure in der Mutterlauge gelöst und zwar 1600 Grm. auf die ganze Menge derselben, wodurch 2250 Grm. Verbindung erhalten wurden, welche 606 Grm. (26,6 p.C.) eines ebenfalls von Naphtalin ganz freien Oels gaben. Bei einer vierten Auflösung von Pikrinsäure aber erhielt ich selbst durch mehrtägiges Stehen in starker Kälte keine nadelförmige Verbindung mehr, sondern nur grosse Krystalle von Pikrinsäure, aus welchen kein ölartiges Product erhalten wurde. Beim Erwärmen, wobei sowohl von der nadelförmigen als auch noch leichter von der weiter unten zu beschreibenden zweiten Verbindung der Kohlenwasserstoff einfach abdunstet, während die Krystalle matt werden und ihre Durchsichtigkeit verlieren, veränderten sich diese Krystalle gar nicht, aber es ergab sich dabei, dass ihnen hier und da einzelne kleine rhombische Tafeln aufsassen, welche einer Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Pikrinsäure angehören mussten, da sie jedenfalls in Folge einer Abdunstung von Kohlenwasserstoff trübe geworden waren und sich nun deutlich auf den klar gebliebenen Pikrinsäurekrystallen abgränzten.

Das auf diese Weise erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich in jeder Hinsicht wie ein Gemenge aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern, denn es besitzt keinen constanten Siedepunkt und gleichzeitig mit diesem steigt bei der Destillation auch das spec. Gew. des Destillats. So zeigte z. B. die aus 1435 Grm. Pikrinsäureverbindung erhaltene Portion ein spec. Gew. von 0,978 bei + 15° C. und begann bei + 158° C. zu sieden. Das spec. Gew. des

zwischen 158	und 160° C.	Uebergegangenen,	war	0,947,
„ 165	„ 170° C.	„	„	0,977,
„ 174	„ 178° C.	„	„	1,004,

und der, allerdings braune, Rückstand im Destillationsgefässe hatte sogar ein spec. Gew. von 1,026.

Aus diesem Gemenge lässt sich nun durch sorgfältige fractionnirte Destillation ein Oel abscheiden, welches durch seinen hohen Kochpunkt (+ 178—180° C.) und sein hohes spec. Gew. (1,01 bei + 20° C.) besonders bemerkenswerth ist. Dieses Product wird gegenwärtig von mir gemeinschaftlich

mit Prof. Mendelejeff einer genaueren Untersuchung unterworfen und es ist darüber bereits in der chemischen Section der ersten Versammlung russischer Naturforscher eine vorläufige Mittheilung gemacht worden, welche bald im Drucke erscheinen wird und der ich hier nicht vorgreifen will.

6) Ausser dem im vorigen Abschnitte abgehandelten schweren Oele acquirirte ich in der Fabrik von Coupier noch 84 Kilo eines leichteren Oels, welches bei + 125° C. zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge zu erkennen gab. Gegen Pikrinsäure verhielt sich dieses Oel eigenthümlich, denn während die früher von mir damit bearbeiteten Oele beim Zusammenbringen mit geringen Mengen von Pikrinsäure klar blieben, indem nur eine einfache Auflösung stattfand, trat hier zuerst sofort eine Trübung ein und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben, sehr voluminösen Niederschlags, welcher aus feinen mikroskopischen Nadeln oder haarförmigen, gekrümmten und gewundenen Krystallisationen bestand. Dieses Verhalten hat, wie ich im nächsten Abschnitte zeigen werde, in einem Alkaloidgehalte des Oels seinen Grund, und ich konnte daher dieses leichtere Oel erst dann eben so wie das schwerere behandeln, nachdem ich ihm so lange Pikrinsäure in kleinen Mengen zugesetzt hatte, bis keine weitere Ausscheidung von Alkaloidsalz mehr stattfand.

Von dem so gereinigten Oele wurden 42 Kilo in Arbeit genommen und nachdem darin 10,5 Kilo Pikrinsäure heiss gelöst worden waren, die noch warme Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Dabei krystallisirte zuerst Pikrinsäure in schönen Krystallen, allein beim Stehen in der Kälte wurden diese nach und nach wieder aufgelöst und statt ihrer bildeten sich allmählich schöne Krystalle der bereits in der obenangeführten Notiz in den Comptes rendus angezeigten Verbindung. Diese Umwandlung geht je nach dem Gehalte des Oels an mit Pikrinsäure verbindbarem Kohlenwasserstoffe und je nach der Temperatur schneller oder langsamer vor sich; oft war eine Nacht dazu hinreichend, manchmal aber auch mehrere Tage erforderlich. Die Umwandlung ist erst dann als vollendet zu betrachten, wenn in einer herausge-

genommenen Probe sämmtliche Krystalle bei gelinder Erwärmung trübe werden und sich unter Abdunstung eines eigenthümlich aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffs mit Beibehaltung ihrer Form in ein leicht zerreibliches Aggregat mikroskopischer Pikrinsäurekrystalle verwandeln.

Die Krystalle der Verbindung, welche an den Wänden oft einzelne schön ausgebildete Krystalle, auf dem Boden des Gefässes aber gewöhnlich zusammenhängende Krusten bildet, wurden nach dem Abgiessen der Oellösung auf Papier gelegt und durch gelindes Pressen zwischen demselben möglichst schnell von anhängender Flüssigkeit befreit, dann aber entweder sogleich mit Wasser und Ammoniak der Destillation unterworfen oder vorläufig in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, weil beim Liegen an der Luft schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht ein Theil ihres Kohlenwasserstoffs abdunstet.

In der von der ersten Krystallisation abgegossenen Mutterlauge wurden abermals 10 Kilo Pikrinsäure gelöst und wie oben verfahren, worauf auch noch in 24 Kilo der von der zweiten Krystallisation abgegossenen Lösung nochmals 6 Kilo Säure gelöst und auch diese Lösung wie die früheren behandelt wurde. Von diesen 3 Krystallisationen wurden zusammen 20115 Grm. Verbindung erhalten, welche durch Zersetzen mit Ammoniak 2057 Grm., also 10,22 p.C. Oel gab. Diese Zahl kann aber nur als annähernd richtig angenommen werden, denn bei der Flüchtigkeit des Oels ist es unmöglich Verluste zu vermeiden und desshalb will ich auch die von den einzelnen Portionen erhaltenen Ausbeuten anführen, welche um mehr als 1 p.C. unter einander differiren.

	3788 Grm.	Verbindung	gaben	394 Grm.	Oel	= 10,40 p.C.
	1927 „	„	„	195 „	„	= 10,12 „
	2470 „	„	„	252 „	„	= 10,20 „
Erste Reihe.	2935 „	„	„	280 „	„	= 9,54 „
	1560 „	„	„	148 „	„	= 9,51 „
	1120 „	„	„	116 „	„	= 10,35 „
	2740 „	„	„	292 „	„	= 10,65 „
	3575 „	„	„	380 „	„	= 10,63 „
	20115 Grm.			2057 Grm.		

im Mittel 10,22 p.C. Oel.

Da ich beabsichtigte, wenigstens einen Theil des in Arbeit genommenen Oels so lange immer wieder von neuem mit Pikrinsäure zu behandeln, bis keine Verbindung mehr daraus zu erhalten sei, so hatte ich schon am 13. Januar d. J. 13600 Grm. der von den eben angeführten Versuchen nachgebliebenen Oellösung vorgenommen, und habe daraus auch 13 Portionen Oel nacheinander gewonnen; da aber jede Auflösung zwei und bei geringerer Kälte auch mehrere Tage in Anspruch nahm, so hatte sich die Arbeit bis zum 16. März hingezogen und ich konnte sie, wegen Mangels an Kälte, in diesem Winter nicht zu Ende bringen, was ich aber im nächsten Winter nachzuholen beabsichtige. Hier folgt eine Tabelle über die Resultate dieser 13 Krystallisationen, der ich noch eine andere über 5 mit einer anderen Menge derselben Oellösung erhaltene Krystallisationen anschliesse.

	Menge der angewendeten Mutterlauge	Menge der darin aufgelösten Pikrinsäure	Menge der erhaltenen Verbindung	Menge des aus d. Verbind. erhaltenen Oels	Procentgehalt d. Verbindung an Oel
Zweite Reihe.	13600 Grm.	3400 Grm.	3600 Grm.	392 Grm.	10,90
	12000 „	3000 „	2815 „	290 „	10,30
	11500 „	2875 „	2490 „	255 „	10,24
	11000 „	2750 „	2833 „	301 „	10,62
	10250 „	2560 „	2360 „	251 „	10,63
	9500 „	2375 „	2340 „	232 „	9,91
	9000 „	2250 „	2340 „	256 „	10,94
	8600 „	2150 „	1980 „	216 „	10,91
	8200 „	2050 „	1620 „	183 „	11,29
	7800 „	2000 „	1860 „	195 „	10,48
	7600 „	1900 „	2017 „	175 „	8,68
	7200 „	1800 „	1790 „	179 „	10,00
	6800 „	1700 „	1467 „	86 „	5,86
			28912 Grm.	3011 Grm.	
			im Mittel 10,41 p.C.		
Dritte Reihe.	10600 Grm.	2650 Grm.	2335 Grm.	243 Grm.	10,40
	10000 „	2500 „	2150 „	243 „	11,30
	9400 „	2350 „	2305 „	240 „	10,41
	8800 „	2200 „	2060 „	231 „	11,21
	8200 „	2050 „	1913 „	185 „	9,67
			10763 Grm.	1142 Grm.	
			im Mittel 10,61 p.C.		

Zu diesen Tabellen ist zu bemerken, dass die Pikrinsäure nicht gleichmässig war, sondern oft unzersetztes Ammoniaksalz enthielt, welches ungelöst zurückblieb; die auffallenden Differenzen in den Mengen der erhaltenen Verbindung haben grösstentheils in diesem Umstande ihren Grund, zum Theil aber auch in den verschiedenen Temperaturen, welchen die Lösungen ausgesetzt gewesen waren, und welche zwischen $+0{,}5^0$ und $-27{,}5^0$ R. schwankten. Die Differenzen in dem Gehalte der Verbindung an Oel sind in den unvermeidlichen Verlusten durch die obenerwähnte Abdunstung und vielleicht auch in zuweilen unvollständigem Befreien der Verbindung von anhängender Mutterlauge zu suchen. Im Allgemeinen stimmen aber die Mittel der einzelnen drei Versuchsreihen, 10,22, 10,41 und 10,61 p.C., so genau untereinander, als man es bei in so grossem Maassstabe angestellten Operationen verlangen kann, denn es sind ja nahe an 60 Kilo Pikrinsäureverbindung dargestellt und daraus mehr als 6 Kilo Oel erhalten worden.

Die Ausbeute aus dem Oele berechnet sich nun folgendermaassen. In der ersten Versuchsreihe sind von dem in Arbeit genommenen Oele 4,9 p.C. aus Pikrinsäureverbindung abgeschiedenes Oel gewonnen worden, in der zweiten aber, welche eine Fortsetzung der ersten ist, und zu welcher nach Abzug von 600 Grm. in Lösung genommener Pikrinsäure 13000 Grm. Oel angewendet worden sind, 23,1 p.C., zusammen also 28 p.C.

Diese Menge muss aber unbedingt zu klein erscheinen, wenn man in Erwägung zieht, dass bei jeder Krystallisation durch Einziehen in Papier, Verdampfen bei der Bearbeitung etc. Flüssigkeit verloren ging, und man kann daher annehmen, dass ohne diesen Verlust aus dem angewendeten Oele über 30 p.C. an mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen erhalten worden wären. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich sehr viel weniger Ausbeute erhalten, was ich dem Umstande zuschreibe, dass in der Fabrik von Coupier die Trennung der Oele von verschiedenen Kochpunkten sehr vollständig ausgeführt wird, während das von mir früher angewendete Oel nur sehr unvollkommen fractio-

nirt worden war. Wenn ich ferner früher eine Verbindung mit Pikrinsäure von bis 14 p.C. Oelgehalt erhielt, so liegt der Grund davon wahrscheinlich in demselben Umstande, und es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass diese letztere Verbindung eine Beimengung eines Kohlenwasserstoffs enthielt, welcher in dem Oele von Coupier gar nicht enthalten war.

Die Krystalle der in Rede stehenden Verbindung, welche in vollkommen reinem Zustande eine schön citronengelbe Farbe besitzt, oft aber durch geringe Beimengungen organischer Verunreinigungen dunkel schmutzig gelb oder braun gefärbt ist, sind von Kokscharoff untersucht worden (s. d. Original).

Die Krystallform der Verbindung gehört dem *monoklinoëdrischen* Krystallsysteme an. Die Verbindung bestand theils aus grösseren Krystallen von ungefähr 7 Mm., theils aus kleineren von nur 1 Mm. grösstem Durchmesser. Die grösseren Krystalle waren tafelförmig und von dunkel orangegelber Farbe, die kleineren dagegen hatten ein mehr prismatisches Ansehen und eine schön citronengelbe Farbe; beide Arten verwittern schnell an der Luft, und sind daher zu genauen Messungen ganz untauglich.

Die einzelnen Portionen des aus allen diesen verschiedenen Krystallisationen abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs waren untereinander fast vollkommen gleich; sie besassen ein fast gleiches spec. Gew., welches nur zwischen 0,863 und 0,866 schwankte, und eben so einen fast gleichen Kochpunkt, welchen ich bei den ersten Mengen nur um wenige Grade höher fand, als bei den letzten. So begann z. B. die zweite Menge der ersten Reihe bei $+ 127^0$ C. zu sieden, die letzte Menge der zweiten Reihe dagegen schon bei $+ 125^0$ C.; bei allen aber war der Kochpunkt nicht constant, sondern stieg allmählich bis gegen $+ 140^0$ C., so dass auch dieses Oel also ein Gemenge ist. Seinen Geruch finde ich bestimmt verschieden von dem des Steinkohlenöls, aus dem es ausgezogen ist, und zwar eigenthümlich blumenduftartig, was besonders deutlich beim Abdunsten aus der Pikrinsäureverbindung auf einer erwärmten Platte hervortritt. Gelegentlich beabsichtige ich die ganze mir zu Gebote stehende Quantität

desselben einer sorgfältigen fractionirten Destillation zu unterwerfen, und werde die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen; auch über das Verhalten dieses Oeles gegen Pikrinsäure werde ich noch weitere Versuche anstellen, und kann darüber schon jetzt vorläufig sagen, dass die Verbindung desselben mit Pikrinsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur sich bildet.

Im vergangenen Winter habe ich auch einige Versuche über das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluol, Xylol und Cumol gegen Pikrinsäure angestellt. Ich hatte durch die Güte des Herrn Coupier ungefähr ein Liter Toluol und ebensoviel Xylol erhalten, ausserdem aber aus der Fabrik von Coblenz Frères (in la Briche bei St. Denis) je ein Kilo von folgendermaassen bezeichneten Substanzen (und zwar zu dem hohen Preise von 10 Francs per Kilo) käuflich erworben.

Toluol pour Nitrotoluol liquide 109—112°,
Toluol pour Nitrotoluol crystallisé 110—112°,
Xylol 136 à 140°,
Cumol 149—152°.

Von diesen Substanzen zeigten das Toluol von Coupier, das Xylol von Coupier und Coblenz und das Cumol von Coblenz beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure ganz dasselbe Verhalten wie das leichtere Oel von Coupier, und alle diese Körper waren also nicht hinreichend von Alkaloiden gereinigt worden. Sie wurden daher zuerst so lange mit geringen Mengen Pikrinsäure behandelt, als noch ein Niederschlag sich bildete, und erst nachdem dieser durch Filtration davon getrennt war, Pikrinsäure im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 4 Th. Oel darin heiss gelöst und die Lösungen zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Dabei entstanden Krystalle, welche der oben beschriebenen Verbindung in Form und übrigem Verhalten vollkommen ähnlich waren und aus denen bei der Destillation mit Ammoniak Oele erhalten wurden, deren Kochpunkte für das Toluol und Xylol wenigstens denen der angewendeten Oele entsprachen. So gab das Toluol von Coupier und ebenso die beiden Arten Toluol von Coblenz ein ungefähr bei + 109—110° C. kochendes Oel,

dessen Kochpunkt bei der Destillation nur bis auf 112° C. stieg, aus dem Xylol von Coupier sowohl als auch von Coblenz aber wurde ein Oel erhalten, welches bei ungefähr + 134° C. zu kochen begann und bei der Destillation bis gegen + 140° C. stieg. Aus dem Cumol von Coblenz endlich erhielt ich aus verschiedenen Krystallisationen Oele, welche bald bei + 138° C. und bald bei + 142° C. oder bei einer zwischen diesen Grenzen liegenden Temperatur zu sieden begannen. Das Eintreten der wärmeren Jahreszeit hat mich aber auch bei diesen Oelen verhindert, die Behandlung mit Pikrinsäure so lange fortzusetzen, als sich noch Verbindung bildete und ich konnte daher nicht ausmitteln, wieviel durch Pikrinsäure Ausziehbares in diesen Oelen enthalten ist, und ob nicht vielleicht alles Oel vom Kochpunkte des Toluols und des Xylols mit Pikrinsäure verbindbar sei. Diese letztere Frage glaube ich auf Grundlage folgender Versuche unbedingt verneinen zu können. Ich übergoss in Stöpselgläsern grosse Krystalle von Pikrinsäure mit ihrem vierfachen Gewichte folgender Substanzen:

1) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem leichten Oele von Coupier erhalten worden war;

2) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem Xylol von Coblenz erhalten worden war; und

3) des rohen Xylol von Coblenz, welches vorher durch eine kleine Menge Pikrinsäure von seinem Alkaloidgehalte befreit worden war.

Als diese drei Gläser bei der gewöhnlichen Temperatur der Ruhe überlassen wurden, fand ich in 1 und 2 die Pikrinsäurekrystalle schon nach einigen Stunden so zusammengebacken, dass sie bei leichtem Umschütteln nicht aufgerührt wurden, während in 3 noch nach 48 Stunden alle Krystalle lose auf dem Boden lagen und bei leichtem Umschütteln aufgerührt wurden. Beim Herausnehmen von Proben der Krystalle aus allen drei Gläsern nach 48stündigem Stehen erwiesen sich die aus 1 und 2 als vollkommene, in gelinder Wärme sich zersetzende Verbindung, die aus 3 dagegen als

unveränderte Pikrinsäure. Als ich nun das Glas 3 in einem Eiskeller einer Temperatur von 0° aussetzte, waren nach 48 Stunden auch in ihm alle Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung umgewandelt. Offenbar war also das Xylol von Coblenz ein Gemenge von mit Pikrinsäure verbindbarem und unverbindbarem Oele, worin letzteres der Umwandlung der Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung des ersteren bei der gewöhnlichen Temperatur Hindernisse entgegensetzte.

Dass im Steinkohlenöle mit Pikrinsäure unverbindbare Oele vom Kochpunkte des Xylols und wahrscheinlich auch des Toluols vorkommen, geht schon aus meinen früheren Versuchen hervor. Im Winter 1861—62 hatte ich eine beträchtliche Menge Oel englischen Ursprungs so lange mit Pikrinsäure behandelt, bis auch bei längerem Stehen in starker Kälte keine Verbindung mehr sich bildete, sondern nur Pikrinsäurekrystalle anschossen, dann war die von letzteren abgegossene Oellösung durch Schütteln mit ammoniakhaltigem Wasser von Pikrinsäure befreit, das Oel durch Destillation noch weiter gereinigt und so aufbewahrt worden. Jetzt nun habe ich eine 1400 Grm. wiegende Menge solchen Oels, welches bei + 140° C. zu sieden begann, der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch sehr bald ein bei + 123° C. siedendes Oel abscheiden können, so dass also das durch Pikrinsäure erschöpfte Oel noch Körper enthält, deren Kochpunkt dem eines Gemenges von Toluol und Xylol entspricht. Ich zweifele nicht daran, dass es gelingen wird, aus solchem erschöpften Oele ganz eben so wie aus dem gar nicht mit Pikrinsäure behandelten Steinkohlenöle Kohlenwasserstoffe von constantem Siedepunkte abzuscheiden und es scheint mir nichts der Annahme entgegen zu stehen, dass auch flüssige Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen können, wie ich diess bei zwei festen gefunden habe, welche in dem einen Zustande mit Pikrinsäure und meinem Reactif sich leicht verbinden, in dem anderen aber gegen beide diese Substanzen gänzlich indifferent verhalten. Darüber können nur weitere Versuche Aufklärung geben, eines aber scheint sich mir aus meinen Beobachtungen schon jetzt zu

ergeben, die Unerlässlichkeit der Behandlung der Steinkohlenöle mit Pikrinsäure nämlich, sowohl als Trennungsmittel, als auch als Prüfstein für die Reinheit der Oele. Hinsichtlich der Prüfung auf Reinheit erinnere ich an die Auffindung einer Verunreinigung von Cumol durch ein schweres Oel (Zeitschr. f. Chem. 1866, p. 200) und kann auch noch eine andere dahingehörige Beobachtung mittheilen.

Von H. Rose hatte ich im Jahre 1862 kleine Quantitäten von Retinyl und Retinol erhalten, welche ihm seiner Zeit von den Entdeckern dieser Substanzen mitgetheilt worden waren. Diese habe ich schon vor einiger Zeit der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure gelöst und daraus 0,7 Grm. nadelförmige Verbindung erhalten, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2 Grm. Naphtalin ohne alles flüssige Product gab. Bei nochmaligem Auflösen von Pikrinsäure in der nachgebliebenen Lösung erhielt ich nur Pikrinsäurekrystalle; das Verhalten dieser Lösung in niederer Temperatur konnte ich nicht untersuchen.

Die Auflösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Retinol erstarrte beim Erkalten fast vollständig durch die Bildung nadelförmiger Krystalle, von denen 1,39 Grm. erhalten wurden, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser ein in der Kälte erstarrendes, aber bei + 45° C. vollkommen flüssiges Oel gaben. Als in der rückständigen Oellösung neue 0,5 Grm. Pikrinsäure gelöst wurden, erstarrte die Lösung beim Erkalten ebenfalls und lieferte 0,78 Grm. nadelförmiger Verbindung, aus welcher ein bei + 35° C. ganz flüssiges, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhalten wurde. Das Retinol enthielt also ausser Naphtalin auch ein schweres Oel, verhielt sich also ganz ähnlich dem schweren Oele von Coupier. Weitere Versuche konnte ich mit diesen Substanzen aus Mangel an Material nicht anstellen.

7) Im vorhergehenden Abschnitte habe ich bereits beiläufig erwähnt, dass das leichte Oel aus der Fabrik von Coupier beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure sich augenblicklich trübte und einen voluminösen krystallinischen Nie-

derschlag ausschied, welcher in einem Alkaloidgehalte seinen Grund hatte, und dass ein gleiches Verhalten auch Oele zeigten, welche ich aus den Fabriken von Coupier als Toluol und Xylol und von Coblenz Frères als Xylol und Cumol erhalten hatte. Die beiden obenerwähnten Arten von Toluol aus der Fabrik von Coblenz waren ganz frei von Alkaloid, ein Toluol aber, von welchem ich vor Kurzem 9 Kilo aus der Fabrik von Coupier (zu 2 Francs das Kilo) erhalten habe, und bei dessen Bestellung ich besonders darum gebeten hatte, mir ein eben so reines Präparat zu bereiten, wie diess für Herrn Berthelot geschehen war*), gab einen bedeutenden Niederschlag beim Zusammenbringen mit kleinen Mengen von Pikrinsäure, welcher auf einen beträchtlichen Alkaloidgehalt schliessen liess. Um diesen wenigstens annähernd zu bestimmen, versetzte ich 1 Liter des Toluols mit 10 Grm. in dünnen Blättern krystallisirter Pikrinsäure und da eine von dem hellgelben Niederschlage abfiltrirte Probe auf neuen Zusatz von Pikrinsäure keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, so wurde der selbst nach mehreren Stunden ruhigen Stehens noch so voluminöse Niederschlag, dass er mehr als die Hälfte der Flüssigkeit erfüllte, auf einem Filter gesammelt, mit etwas alkaloidfreiem Toluol ausgewaschen und getrocknet. Es wurden auf diese Weise gegen 10 Grm. pikrinsaures Alkaloidsalz erhalten, welches, mit Wasser und Aetzkali der Destillation unterworfen, ein in Wasser gelöstes, durch Aetzkali aber aus dieser Lösung abscheidbares, sehr stark riechendes ölartiges Alkaloid gab. Um dieses etwas genauer studiren zu können, wurden jetzt noch 9 Liter Toluol durch Pikrinsäure gefällt, alles erhaltene Salz durch Destillation mit Wasser und Aetzkali zersetzt und aus dem Destillate das Alkaloid durch Aetzkali abgeschieden. Dadurch erhielt ich aus 100 Grm. pikrinsauren Salzes mehr als 25 Grm. Alkaloid, welches bei ungefähr $+ 97^{0}$ C. zu kochen begann, dessen Kochpunkt aber bei der Destillation nur sehr langsam höher stieg. Als Destillat wurde ein farbloser Körper erhalten, dessen erste, gegen 8 Grm. betragende Menge bei $+ 95^{0}$ C.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 1867, Sept., p. 123.

kochte, worauf 11 Grm. von + 99° C. Kochpunkt und endlich 5 Grm. von + 109° C. Kochpunkt übergingen. Der nur geringe Rückstand in der Retorte löste sich nicht ganz klar in Wasser auf, sondern enthielt eine kleine Menge eines höchst feinen, krystallinischen Niederschlags aufgeschlämmt, welcher der Flüssigkeit ein schillerndes, wolkiges Ansehen gab und beim Filtriren die Poren des Filters bald verstopfte; durch die violette Verbindung, welche der auf dem Filter zurückgebliebene Körper mit meinem Reactif gab, erkannte ich, dass es eine Spur Kohlenwasserstoff war, welcher wahrscheinlich nur zufällig in das Alkaloid gekommen war.

Den obigen Zahlen zufolge hatte ich also durch Pikrinsäure aus dem Toluol von Coupier ungefähr 0,3 p.C. Alkaloid abgeschieden, was mir in Anbetracht des höchst voluminösen Niederschlags überraschend wenig erschien. Trotz dieses geringen Gehalts müsste es aber doch, vorausgesetzt dass das Toluol in der Fabrik von Coupier immer so erhalten wird, wie das von mir untersuchte, Herrn Coupier leicht sein, grössere Mengen dieses Alkaloids für die Chemiker darzustellen. Den angeführten Kochpunkten und seinen übrigen Eigenschaften zufolge besteht dasselbe hauptsächlich aus Cespitin, und es ist sehr leicht, daraus ein bei + 95° C. kochendes Product zu erhalten, welches wahrscheinlich dieses Alkaloid in reinem Zustande ist.

Auch das aus dem leichten Oele von Coupier (+ 125° C. Kochpunkt) durch Pikrinsäure gefällte Alkaloid ergab sich bei der Untersuchung, welche ich mit 200 Grm. des pikrinsauren Salzes angestellt habe, grösstentheils als Cespitin, denn ich erhielt zuerst 18 Grm. bei + 95° C. kochendes Alkaloid und dann 11 Grm. von + 97° C., 6 Grm. von + 116° C. und 6,5 Grm. von + 128° C. Kochpunkt.

(Fortsetzung folgt.)

XXII.

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von *Cicuta virosa.*

Von

Dr. A. H. van Ankum.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Wurzel von *Cicuta virosa* sind, so viel mir bekannt, die von Albrecht und Scheife *). Nach ihnen sollte das ätherische Oel giftig sein.

Später zeigte Simon**), dass das ätherische Oel keine giftigen Eigenschaften besitzt. Er destillirte das Oel aus 100 Pfund Wurzeln, wodurch er circa 6 Unzen erhielt. Von diesem Oele wurden einem Pferde 6 Drachmen gegeben. Das Pferd wurde dann 3 Stunden von mehreren Thierärzten beobachtet, aber weil nach dieser Zeit weder eine Veränderung in der Respiration noch ein veränderter Pulsschlag eingetreten war, glaubte er schliessen zu müssen, dass diess Oel keine giftigen Eigenschaften besitze. Auch gab er einem Kaninchen Morgens 8 Uhr 2 Quentchen Oel, aber das Thier war Nachmittags um 4 Uhr noch ganz gesund.

Der Rückstand eines alkoholischen Auszugs der getrockneten Wurzeln ergab sich als sehr giftig. Hinsichtlich des giftigen Bestandtheils bemerkt er: „Was nun die chemische Natur des Giftes betrifft, so kann ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, eine feste krystallisirbare Substanz abzuscheiden; es ist harziger ölartiger Natur, der wirksamere Theil desselben ist in Aether löslich, daher das darin enthaltene Weichharz noch giftiger ist, als das in Aether nicht lösliche Hartharz."

Polex***) behauptet, es sei ein flüchtiges Alkaloid in den Wurzeln zugegen, für dessen Absonderung er empfiehlt, einen mit angesäuertem Wasser dargestellten Auszug der

*) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16. Jahrg.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **31, 258—261.

***) Arch. d. Pharm., 2. Reihe, **18**. Bd.

Wurzeln mit einem Alkali zu destilliren; bei einer unmittelbaren Behandlung namentlich der Wurzeln mit einem Alkali hatte Ueberschäumen stattgefunden.

Wittstein*), der das Kraut und die Samen des Wasserschierlings auf dieselbe Weise bearbeitete wie Polex die Wurzeln, giebt an, nur eine geringe Menge eines von ihm wie von Polex Cicutin genannten flüchtigen Alkaloids gefunden zu haben.

Endlich hat noch Prof. Trapp**) den giftigen Bestandtheil abzusondern versucht, er theilt aber das angewandte Verfahren nicht mit. Nach der Beschreibung einer Untersuchung des ätherischen Oels der Samen von *Cicuta* sagt er nur: „Die fächrige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftig wirkenden Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn zu erhalten.“

1) Untersuchung des ätherischen Oels.

Auch ich habe gefunden, dass das aus der Wurzel destillirte Oel, wie Simon angiebt, nicht giftig ist. Mehr war von diesem Oele nicht bekannt. Nur das ätherische Oel des Samens war untersucht, welches nach Trapp einen Kohlenwasserstoff Cymol und ein Aldehyd Cuminol enthält. Weil jedoch das ätherische Oel der Wurzel einer Pflanze oft nicht dieselbe Zusammensetzung hat, wie das des Samens, habe ich es nicht für unwichtig gehalten, dasselbe zu untersuchen. Diese Untersuchung hat gelehrt, dass es in der That ein ganz anderes ist, als das von Trapp untersuchte.

Die Quantität der zur Ausscheidung des ätherischen Oels gebrauchten Wurzeln wog 75 Kilo. Wiewohl stets cohobirt und das letzte Destillat mit Chlornatrium gesättigt und aufs neue bis zur Hälfte destillirt wurde (durch welche Behandlung jedoch nur sehr wenig Oel gewonnen wurde) wog die erlangte Quantität aller angewandten Sorgfalt ungeachtet doch nicht

*) Buchner's Rep. f. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.; Dr. G. C. Wittstein, Anl. z. chem. Anal. v. Pflanzen u. Pflth. auf ihre organ. Bestandtheile.

**) Dies. Journ. 74, 428—431.

mehr als 90 Grm., während Simon eine dreimal grössere Quantität, aus 100 Pfd. (50 Kilo) circa 6 Unzen (180 Grm.), aus der Wurzel gewann.

Um die Beschaffenheit des Oels kennen zu lernen, wurde ein Theil des vollkommen von Wasser befreiten Oels für einige vorläufige Untersuchungen bestimmt.

Die Untersuchungen bezogen sich:

1) auf die Reaction. Weder rothes noch blaues Lakmuspapier wurde geändert. Die Reaction war somit neutral.

2) Auf die Auffindung eines Aldehyds. Ich versetzte eine Probe des Oels mit einer concentrirten Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit beständig geschüttelt wurde, hatte jedoch noch gar keine Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Um aber über die Gegenwart oder Abwesenheit eines Aldehyds Gewissheit zu erhalten, wurde in ein enges Messröhrchen eine abgemessene Menge des Oels und eine abgemessene Menge der Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron gebracht, die Oeffnung gut mit einem Korke verschlossen und auch während 24 Stunden beständig geschüttelt. Es hatte jedoch hiernach gar keine Contraction stattgefunden, denn das Volum war noch dasselbe wie anfangs. Ein Aldehyd oder Aceton ist also nicht im Oele vorhanden. Hieraus ergiebt sich, dass das Oel der Wurzel eine andere Zusammensetzung hat, als das des Samens.

3) Auf die Auffindung eines zusammengesetzten Aethers. Hierfür wurde:

a) eine Probe des Oels in einem kleinen Kölbchen mit Aetzammoniak versetzt, wobei sich oft ein in Wasser unlösliches Amid der Säure des Aethers ausscheidet, während der dem Aether entsprechende Alkohol frei wird; hier fand jedoch keine Ausscheidung statt.

b) Ein anderer Theil, mit Barytwasser und einigen Krystallen von Barythydrat, in einer kleinen Retorte gekocht. Am Ende des Versuchs zeigte sich zwar, dass eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure am Baryt gebunden war, doch hielt ich es für das Wahrscheinlichste, dass das Oel, in Gegenwart von Baryt, unter dem Einflusse von Luft und

Wärme zum kleinen Theile sich zu einer Säure oxydirt; oder auch, dass das Oel, welches ursprünglich gelb gefärbt war, schon eine Spur einer Säure enthalten habe, welche zu gering war, um das Lakmuspapier zu färben.

4) Wurde das Oel auf Sauerstoff geprüft. Hierzu wurde eine Probe des Oels mit einem Stückchen Natrium in einem kleinen Reagircylinderchen gelinde erwärmt, wodurch das Stückchen des Metalls sich gar nicht änderte, sondern blank blieb. Es ist also erwiesen, dass in dem Oele kein sauerstoffhaltiger Körper vorhanden ist.

5) Wurde es auf Schwefel geprüft. Eine Portion des Oels wurde mit einem Gemische von salpetersaurem und kohlensaurem Natron behandelt und geglüht, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaurer Baryt zugesetzt, wodurch kein Niederschlag gebildet wurde. Es ergab sich also, dass das Oel keine schwefelhaltige Verbindung enthielt.

Es ist somit ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Weil es nicht gelang durch Abkühlung etwas aus demselben abzuscheiden, blieb nichts anderes übrig, als das Oel aus einer Retorte mit darin luftdicht schliessendem Thermometer zu destilliren und die zwischen nicht zu sehr entfernten Siedepunkten übergegangenen Destillate gesondert aufzufangen. Durch zahlreiche fractionirte Destillationen wurde ein bei 166° C. siedender Kohlenwasserstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Cicutaöls bildet, abgesondert.

Bei den fractionirten Destillationen sowohl wie bei der Bestimmung des Siedepunktes war das Thermometer so eingesenkt, dass die Kugel sich in der Flüssigkeit selbst befand Diese Einrichtung hatte sich mir als die zweckmässigste gezeigt; denn als das Thermometer im Dampfe hing, geschah es öfters, dass es bald eine höhere bald eine niedrigere Temperatur angab, je nachdem die Flüssigkeit stärker oder weniger stark kochte.

Das spec. Gew. des gereinigten Oels wurde mittelst eines Pyknometers bestimmt.

Die successiven Wägungen gaben folgende Zahlen:

Fläschchen mit destillirtem Wasser .	16,6690
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	11,2259
Fläschchen mit Oel	15,2140
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	9,7709

Spec. Gew. bei 18° C. = 0,87038 in Bezug auf Wasser bei derselben Temperatur.

Die Analyse des Oels geschah durch Verbrennung des Oels mit Kupferoxyd und spätere Durchleitung von Sauerstoff, welcher aus dem sich hinten in der Verbrennungsröhre befindenden chlorsauren Kali entwickelt wurde.

Am Ende der Verbrennung waren demzufolge die Apparate mit Sauerstoff statt atmosphärischer Luft gefüllt. Um dem hierdurch entstehenden Fehler vorzubeugen, wurden sie schon vor der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gefüllt und so gewogen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,4896 Oel gaben 0,5184 HO = 0,0576 H und 1,5832 CO_2 = 0,4318 C.

II. 0,4213 Oel gaben 0,4455 HO = 0,0495 H und 1,3625 CO_2 = 0,3716 C.

In 100 Th. Oel	
I.	II.
11,75	11,76
88,20	88,19

Diese Zahlen führen zu der Formel C_5H_4 oder einem Polymeren:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_5	30	88,24	88,19	88,20
H_8	8	11,76	11,76	11,75
	38	100,00	99,95	99,95

Nach der gefundenen Zusammensetzung gehört also der analysirte Kohlenwasserstoff zu der Gruppe der Camphene.

Weil ich es jedoch für wichtig hielt, zu wissen, ob dem von mir analysirten Oele die Formel $C_{10}H_8$ oder C_5H_4 oder die eines höheren Polymeren beigelegt werden muss, habe ich eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode unternommen. Da ich aber am Ende dieses Ver-

suchs den Inhalt des Ballons auf eine andere Weise bestimmte, scheint es mir zweckmässig, das hierzu angewandte Verfahren mitzutheilen.

Nachdem die Spitze des Ballons unter einer abgemessenen Quecksilbermenge abgebrochen war und kein Quecksilber mehr in dem Ballon eindrang, bestimmte ich durch Zurückmessung des in dem Gefäss gebliebenen Quecksilbers die in den Ballon gedrungene Menge. Ich machte nun zwei Theilstriche in seinem aufwärts gerichteten Halse, den einen auf der Scheidungsfläche des Quecksilbers und des condensirten Dampfes, den anderen auf derjenigen dieses und der Luft. An diesen Stellen wurde der Hals abgebrochen, welches sehr gut gelang. Ich will nicht verneinen, dass das gleich oder ungleich Abspringen des Glases sehr veränderlich ist, doch bin ich auch überzeugt, dass, wenn es gut gelingt, dieses Verfahren das einfachste und zugleich das beste ist, um das Volum der nicht ausgetriebenen Luft kennen zu lernen. Ich bekam also zwei Röhrchen, das eine mit condensirtem Dampfe, das andere mit Luft. Aus dem ersten entfernte ich die Flüssigkeit und füllte es mit Quecksilber aus dem gebrauchten Gefässe, das aufgenommene Quecksilber (welches, wie klar ist, sehr wenig war) wurde nicht berücksichtigt.

Die Differenz zwischen dem genommenen und dem zurückgebliebenen Quecksilber war somit das Volum der von dem Ballon aufgenommenen Menge + dasjenige des an die Stelle der Flüssigkeit getretenen Quecksilbers. Es blieb noch übrig das Volum der nicht ausgetriebenen Luft zu bestimmen. Ich that diess, indem ich aus einer Bürette Quecksilber in das zweite Röhrchen laufen liess, bis es gefüllt war. Indem ich nun die Höhe des Quecksilbers von derjenigen vor der Füllung des Röhrchens abzog, erhielt ich die Menge Luft ausgedrückt in C.C. Ich notirte zugleich die Temperatur und den Barometerstand. Ausserdem hatte ich in der Zeit, während welcher alle die Messungen stattgefunden hatten, keine Veränderung der Temperatur beobachtet, so dass somit der Unterschied zwischen der Anzahl zurückgebliebener C.C. Quecksilber und der ursprünglich genommenen Menge unmittelbar (nachdem natürlich die Correction in Beziehung auf

das nicht ausgetriebene Luftvolum angebracht war) den Inhalt des Ballons für die bei der Messung herrschende Temperatur angab.

Die Ergebnisse der während des Versuchs gemachten Beobachtungen waren folgende:

Gewicht des offenen Ballons	56,1108 Grm.
Temperatur	15,8⁰
Barometerstand	763,66 Mm.
Temp. der Scale	15,8⁰
Temp. des Quecksilbers . .	16,1⁰

Ballon mit Dampf von 200⁰ (197,49 Luftthermometergraden) gefüllt .	56,7525 Grm.
Temperatur	200⁰ (Quecksilberthermometer)
Barometerstand	762,12 Mm.
Temp. der Scale	16⁰
Temp. des Quecksilbers	16,7⁰
Volum des Quecksilbers vor der Füllung des Ballons	600 C.C.
Volum des Quecksilbers nach der Füllung des Ballons, mit Ausnahme des von der zurückgebliebenen Luft eingenommenen Raumes	332,5 C.C.
Quecksilberhöhe in der Bürette vor der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft	34,1 „
Quecksilberhöhe nach der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft . . .	33,5 „
Temperatur	17,5⁰.

Die Berechnung lieferte für das spec. Gew. des Dampfes in Beziehung auf Luft 4,809, bezüglich Wasserstoff als Einheit 69,4419.

Diese Zahl führt zu dem Molekulargewichte 138,88. Durch die Elementaranalyse haben wir C und H in einem Verhältnisse gefunden, das am einfachsten durch die Formel C_5H_4 repräsentirt wird. Das der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechende Molekulargewicht = 136, steht der Zahl 138,88 am nächsten.

Aus der Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes geht also hervor, dass die Molekularformel der untersuchten Verbindung $C_{20}H_{16}$ ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Oeles konnte ich nur sehr wenig Material verwenden.

Ich brachte das Oel und das Lösungsmittel jedes für sich in ein Tropfenfläschchen, und wog in wohlverschlossenen Fläschchen von beiden eine bekannte Zahl Tropfen ab, indem zugleich die Temperatur beobachtet wurde, welche bei allen Versuchen 18,5° C. betrug. Ist g das Gewicht von a Tropfen Oels und g' dasjenige von a' des Lösungsmittels, dann bezeichnen $\frac{g}{a}$ und $\frac{g'}{a'}$ resp. das Gewicht eines Tropfens.

Durch diese einfache Rechnung wurde ich also bekannt mit dem (mittleren) Gewichte eines Tropfens der Flüssigkeiten. Nun liess ich eine bestimmte Anzahl Tropfen des Oels aus dem Fläschchen in ein kleines gläsernes Röhrchen fallen, das mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, und hierauf führte ich die Flüssigkeit zu, deren lösende Kraft für das Oel untersucht werden sollte. Wenn wir berücksichtigen, dass bei diesen Versuchen das Niveau des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Oels und auch des Lösungsmittels sich dauernd änderte, d. h. dass also die Grösse der Tropfen nicht vollkommen constant sein konnte, so ist auch abgesehen von der beim Eingiessen stattfindenden Verdunstung klar, dass die erlangten Zahlen nur ein annähernd richtiges Resultat liefern konnten.

Der Versuch lehrte, dass ein Theil Oel löslich ist in 4,82 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,84 und in 8,65 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,85, indem 325 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,934 noch nicht im Stande waren 1 Th. des Oels zu lösen. Mit anderen Flüssigkeiten, wie absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, war es in allen Verhältnissen mischbar.

In Beziehung auf die lösende Kraft des Oels für andere Körper fand ich, dass es wie Terpentinöl Schwefel, Phosphor und Jod löst. Das Oel wurde einige Zeit mit Schwefel geschüttelt, und nach Absetzung von diesem abgegossen. Ich

konnte keine gelbe Farbe bemerken (wahrscheinlich die Folge des geringen Volumens der Flüssigkeit). Ich setzte zu der Lösung absoluten Alkohol. Am Tage nachher sah ich, dass sich krystallinischer Schwefel ausgeschieden hatte. Das Oel löst also Schwefel auf. Phosphor wirkt ebenfalls auf das Oel, was sich aus der Bildung einer wallrathähnlichen Masse ergiebt, wie beim Zusammenbringen von Terpentinöl und Phosphor. Jod löst sich mit einer rothen Farbe im Oele.

Das Rotationsvermögen des Oels wurde mit dem Duboscq-Soleil'schen Saccharometer untersucht. Es ergab sich, dass eine Länge von 20 Cm. Cicuten (das ist der Name, den ich dem Oele gebe) den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark rechts dreht, wie eine 1,42 Mm. dicke Quarzplatte. Als ich versuchen wollte die Abweichung in Bezug auf homogenes Licht zu versuchen, hatte ich nicht Oel genug mehr um das Rohr zu füllen. Da ich jedoch noch eine kleine Menge eines zwischen 166 und 174° übergegangenen Destillats besass, welche zu gering war um einer Destillation unterworfen zu werden, füllte ich die Röhre hiermit voll.

Nachdem sich die Flüssigkeiten in der Röhre gemischt hatten, wurde erstens die Drehung in Beziehung auf weisses Licht untersucht. Das Mittel aus einigen Beobachtungen lieferte nun die Zahl 1,2 statt 1,42. Das gelbe Licht wurde dargestellt dadurch, dass in die farblose Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe Chlornatrium gebracht wurde. Aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass eine Säule von 20 Cm. dieses Oels auf die Polarisationsebene des gelben Lichtstrahls denselben Einfluss ausübt, wie eine 1,36 Mm. dicke Quarzplatte. Weil nun Quarz dieser Dicke eine drehende Kraft von 29,47° hat, ist das absolute Drehungsvermögen dieses Oels, bei einer hypothetischen Dichte 1, für den polarisirten gelben Lichtstrahl $= + 14{,}7^0$, welches sich ergibt aus $(a) = \frac{a}{l}$, wenn die Längeneinheit = 10 Cm. ist.

Wie die meisten Terpene verbindet sich auch Cicuten mit Wasser. Um die Einwirkung zu beschleunigen machte ich eine Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Oel in dem Verhältnisse, das Deville als das vortheilhafteste für die

Darstellung des Hydrats von Terpentinöl angiebt. Die Mischung bestand also aus 1 Th. käuflicher Salpetersäure, 3 Th. Alkohol von 85 p.C. und 4 Th. Cicuten. Weil Bertholet empfiehlt, die von Deville angegebene Mischung statt in hohen Gefässen in flachen Schalen hinzusetzen, liess ich meine Mischung auch in einer flachen Schale stehen. Da ich jedoch nach einigen Tagen noch keine Krystalle beobachtete, goss ich die Mischung in ein Röhrchen, das mit einem Stöpsel verschlossen werden konnte; sie wurde hierin einige Augenblicke geschüttelt, und schon nach einer Stunde war die Masse erstarrt. Die Krystalle hatten den Camphorgeruch und zeigten unter dem Mikroskop die nämliche Form wie der Terpentincamphor.

Salzsäuregas, in Cicuten geleitet, wird unter Färbung stark absorbirt. Selbst nach langem Einleiten von HCl hatten sich noch keine Krystalle gebildet; dass jedoch das Gas auf das Oel eingewirkt hatte, ergab sich deutlich aus der starken Absorption, wesshalb das Röhrchen in eine Kältemischung gebracht wurde. Die Masse wurde darin in kurzer Zeit fest und hatte, wie die analogen Verbindungen von Terpentinöl einen Camphorgeruch.

Chlorgas, in Cicuten geleitet, wird stark absorbirt, unter Freiwerden von Wärme und Entwickelung von Salzsäuregas, welches durch die Nebelbildung erkennbar ist. Das Resultat der Einwirkung ist eine zähe, nach Camphor riechende Flüssigkeit. Um die Zusammensetzung zu ermitteln, wurde das Oel mehrere Stunden lang der Einwirkung von gut getrocknetem Chlor ausgesetzt, und nicht eher mit dem Einleiten aufgehört, bis keine sichtbaren Nebel mehr gebildet wurden. Das Röhrchen, worin die Reaction stattfand, wurde zuerst, um der Zersetzung des Substitutionsproducts vorzubeugen, in eine Kältemischung gestellt, zuletzt aber in Wasser von 30° gebracht, um die Reaction zu befördern. Als dieselbe geendigt war, wurde das Product zur Entfernung des gelösten Chlorgases während einer halben Stunde bis 60° erwärmt.

Die Chlorbestimmungen geschahen durch Glühen des Stoffs mit chlorfreiem Kalk in einer langen Röhre. Nach dem Erkalten wurde die Röhre in einen Kolben gebracht, in wel-

chem sich etwas destillirtes Wasser befand, unter Schiefhaltung des Kolbens sowohl als der Röhre vorsichtig entleert und zuerst einige Male mit verdünnter Salpetersäure, nachher mit reinem Wasser ausgespült und dieses auch in den Kolben gebracht. Diese Methode für das Entleeren der Röhre hat sich mir sehr zweckmässig gezeigt. Der Kalk wird in Salpetersäure gelöst und die zurückbleibende Kohle gut ausgewaschen.

Zum Filtrate wurde salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss gefügt und bis 50° erwärmt.

Das gefällte Chlorsilber wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, das Filter und das Chlorsilber gesondert geglüht, die silberhaltige Filterasche in den Tiegel zu dem Chlorsilber gebracht, ein wenig verdünnte Salpetersäure und ein Paar Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann abgedampft, getrocknet und geglüht.

Die zwei letzten der drei ausgeführten Analysen lieferten die folgenden Zahlen:

	Bestimmung I.	Bestimmung II.
Substanz	0,2283	0,2909
Tiegelinhalt	0,4756	0,6074
Filterasche	0,0007	0,0007
AgCl	0,4749	0,6067
Cl	0,1175	0,1501

Resultat.

	Gef. in 0,2283 Grm.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. der durch die Formel $C_{10}H_{12}Cl_4$ vorgestellten Verbindung
Best. I.	0,1175	51,46	51,82
	Gef. in 0,2909 Grm.		
Best. II.	0,1501	51,60	51,82

Hieraus ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Cicuten 4 At. Wasserstoff durch Chlor substituirt werden, dass also die Zusammensetzung dieses Substitutionsproducts ausgedrückt wird durch $C_{10}H_{12}Cl_4$.

Ich untersuchte noch die Einwirkung von Nitroprussidnatrium und Jod auf Cicuten. Nach Heppe soll ersteres ein Reagens sein auf Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oelen.

Ich fand, dass es beim Kochen mit Cicuten wie mit Terpentinöl einen grünen oder blaulich grünen Niederschlag giebt.

Eine grössere Menge Jod, plötzlich mit Cicuten zusammengebracht, giebt heftige Explosion.

2) Untersuchungen in Beziehung auf den giftigen Bestandtheil.

In einigen chemischen Handbüchern findet man zwar angezeigt, es sei in der Wurzel von *Cicuta virosa* ein flüchtiges Alkaloid (Cicutin) vorhanden, in Bezug aber auf seine Eigenschaften ist man ganz in Ungewissheit.

Dies bestimmte mich, jenen Körper zu studiren. Zur Isolirung des sogenannten Cicutin befolgte ich das Verfahren, welches Polex und Wittstein, der erstere mit Beziehung auf die Wurzel, der zweite hinsichtlich des Krautes und des Samens beschrieben haben. Die frischen Wurzeln (4,5 Kilo) wurden mit angesäuertem Wasser ausgezogen und die abgepressten Flüssigkeiten, nachdem sie einen Augenblick gekocht hatten, filtrirt. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss von Kalilauge destillirt, wobei die Erwärmung durch Dampf erfolgte, der in das Destillationsgefäss geleitet wurde. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis auf 32 C.C. eingedampft. Die eine Hälfte wurde, nachdem sie mit Kalilauge stark alkalisch gemacht war, mit Aether geschüttelt, der nach dem Verdunsten nur ein wenig ätherisches Oel hinterliess. Ebensowenig nahm Chloroform ein Alkaloid auf. Die zweite Hälfte wurde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und destillirt. Das Destillat hatte einen stark ammoniakalischen Geruch; es wurde mit Salzsäure angesäuert und mit $PtCl_2$ gefällt. Die geklärte Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag, nachdem er einige Male mit Alkohol und Aether abgewaschen war, wie das Ammonplatinchlorid bei einer Ammonbestimmung behandelt, um zu untersuchen, ob der entstandene Niederschlag jenem von Ammon ausschliesslich entsprach, oder zugleich jenem eines andern Stoffs, der im Molekulargewichte so sehr von Ammon verschieden wäre, dass eine im Verhältniss zu Ammon nur kleine Menge noch einen merkbaren Ge-

wichtsunterschied in dem von Platinchlorid erzeugten Niederschlage verursachen müsste.

Auch diese Untersuchung führte zu der Folgerung, es befinde sich kein flüchtiges Alkaloid in der Wurzel von *Cicuta virosa.*

	Gef. in 0,4584 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2011	43,87	44,28

Weil Polex und Wittstein mittheilen, dass bei der unmittelbaren Destillation der Pflanze mit einem Alkali Ueberschäumen stattfindet, verfuhr ich bei der Behandlung der Wurzeln mit Alkali sehr vorsichtig. In dem Helme des Destillationsgefässes befand sich eine Oeffnung, die mit einem Korke verschlossen war, in welchem eine gläserne, mittelst eines Kautschukröhrchens mit einem Trichter verbundene Röhre eingepasst war. Durch einen Quetschhahn konnte die Verbindung zwischen dem Gefässe und dem Trichter beliebig unterbrochen werden. So konnte ich während der Destillation selbst mit Zwischenpausen die nöthige Menge Lauge in das Gefäss bringen. Es fand nun nicht das geringste Ueberschäumen statt. Auch das jetzt erlangte Destillat wurde mit Platinchlorid gefällt.

I.

	Gef. in 0,5023 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2222	44,23	44,28

II.

	Gef. in 0,5077 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2204	43,41	44,28

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Wurzeln kein flüchtiges Alkaloid in wahrnehmbarer Menge enthalten.

Nachdem noch verschiedene Methoden zur Ausscheidung eines festen Alkaloids aus dem wässrigen Infusum der Wurzeln vergeblich versucht worden waren, unternahm ich die Untersuchung eines alkoholischen Auszugs.

Für die Darstellung dieses Auszugs wurden 10 Kilo frische Wurzeln zerschnitten und hiernach zuerst an der Luft, dann bei 50^0 getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wogen sie 1,42 Kilo. Sie wurden fein gestossen, in der

Wärme mit Alkohol von 95 p.C. digerirt und ausgepresst, und dies wiederholt, bis der Alkohol kaum mehr gefärbt wurde. Die erlangten Flüssigkeiten reagirten sauer. Ein Theil der Masse, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, wurde mit Wasser gerieben, wobei eine Trennung der Harzmasse von der Flüssigkeit stattfand. Weil letztere specifisch schwerer war, konnte sie durch einen Scheidetrichter leicht von der nicht gelösten Masse getrennt werden. Die Flüssigkeit schmeckte süss und enthielt viel Zucker. Die auf dem Trichter zurückgebliebenen harzartigen Materien wurden auf's neue mit Wasser gerieben. Nun gaben sie damit eine Emulsion und zeigten sich specifisch schwerer. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei der ersten Ausziehung wurden die in Wasser löslichen Stoffe aus der Masse entfernt; das Wasser war also das erste Mal specifisch schwerer als bei der zweiten. Da beim Schütteln der Emulsion und der Harze mit Aether noch keine genügende Trennung statt fand, selbst nicht nach langem Stehen, so wurde die Hauptmasse des Rückstandes auf eine andere Weise bearbeitet. Ich schüttelte sie mit gleichen Volumen Wasser und Aether, das Wasser löste die darin löslichen Stoffe, der Aether die Harze und zugleich das Gift. Nur eine kleine Portion der Harzmasse blieb ungelöst. Der Rückstand nach Verdunstung des Aethers wurde auf verschiedene Weisen bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

a) Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Die Harze bildeten jedoch mit dem Alkohol eine Emulsion, welche selbst durch ein wiederholtes Filtriren nicht geklärt wurde.

b) Ein anderer Theil wurde mit noch schwächerem Alkohol (vom spec. Gew. 0,945) behandelt, dieser gab aber noch weniger eine Trennung.

c) 7 Grm. des Rückstandes wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Der Kalk ging jedoch mit dem wirksamen Bestandtheile weder eine in Wasser lösliche noch eine darin unlösliche Verbindung ein.

d) Ein Theil der Harzmasse wurde successiv mit kohlen-

saurem Natron und Kali unter anhaltendem Umrühren warm digerirt. Die Masse war jedoch nach diesen Behandlungen noch ebenso heftig und unter denselben Symptomen wirksam. Vom kohlensauren Natron wie vom Kali war der Masse eine geringe Menge eines Stoffs entzogen, vom ersteren so viel, dass ich jenen Stoff auf seine Wirksamkeit prüfen konnte. Er zeigte keine giftigen Eigenschaften.

e) Ein anderer Theil des Rückstands wurde etwa eine Stunde mit doppeltschwefelsaurem Kali unter Umrühren in der Wärme digerirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der davon pipettirte Aether hinterliess jedoch nichts bei der Verdunstung. Diess gab wiederum Grund, an der Gegenwart eines Alkaloids zu zweifeln.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der giftige Stoff einen sehr indifferenten Charakter besitzt. Durch ein anderes Verfahren gelang es mir zwar, den giftigen Stoff von den meisten ihn begleitenden Stoffen zu befreien, aber nicht, ihn rein zu erhalten. Ich stellte ein alkoholisches Extract der getrockneten Wurzeln dar, nachdem diese vorher wiederholt mit Wasser ausgezogen waren. Dieser Auszug wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wonach zum Filtrate Ammon bis zu schwach alkalischer Reaction gefügt wurde. Von dem hierdurch erzeugten Niederschlage wurde abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, der Alkohol destillirt und die Masse mit Aether behandelt. Hierin löste sie sich vollständig. Die in Aether unlöslichen Hartharze waren also durch die Bearbeitungen, welchen die alkoholische Flüssigkeit unterworfen worden war, gefällt.

Weil die Masse von Aether, wie gesagt, ganz gelöst wurde, wandte ich Benzin an, aber auch mit dem nämlichen schlechten Erfolge. Durch Schwefelkohlenstoff gelang es mir, eine Trennung zu erlangen. Das darin gelöste wurde auf ein Filter gegossen, und das Filtrat, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, erst mit Alkohol, nachher mit essigsaurem Aether, endlich mit Petroleumäther gerieben, in welchen Mitteln es sich vollständig löste. Die Masse, welche

nach Verdunstung dieses Lösungsmittels zurückblieb, war sehr giftig, jedoch nicht so sehr, als ich dies erwarten durfte.

Weil der Rückstand, eine dunkelbraune weiche Harzmasse, nach seiner Wirkung auf den Organismus und sein Aeusseres zu urtheilen, noch nicht homogen war, habe ich einen ätherischen Auszug der Wurzeln durch einen porösen Topf diffundiren lassen, in der Hoffnung, es würde mir auf diese Weise gelingen, den giftigen Stoff zu isoliren. Nachdem der hierzu angewandte Apparat acht Tage gestanden hatte, wurde er auseinander genommen und die Flüssigkeiten jede für sich der Destillation unterworfen. Der Rückstand der äusseren ätherischen Lösung besass nicht die dunkle Farbe, welche dem Rückstande der Flüssigkeit in dem porösen Topfe eigenthümlich war. Uebrigens konnte ich keinen Unterschied beobachten. Weil ich wegen der charakteristischen Wirkung der Wurzeln auf den Organismus die Gegenwart eines alkaloidartigen Stoffs, der vielen negativen Resultate ungeachtet, welche ich bekommen hatte, doch für wahrscheinlich hielt, machte ich hierauf noch einen letzten Versuch, welcher aus einer Vereinigung der zwei Methoden (d und e) bestand, die ich vorher jede für sich angewandt hatte auf den Rückstand des ätherischen Auszugs, welchen ich durch die Behandlung des Rückstands des alkoholischen Auszugs mit Wasser und Aether bekommen hatte. Die Gründe, welche mich zu diesem Versuche führten, waren folgende: Kohlensaures Natron (nach d) löst aus dem Rückstande einen Stoff. Es ist möglich, dass jener Stoff in dem Rückstande chemisch an ein Alkaloid gebunden ist. Doppeltschwefelsaures Kali nimmt kein Alkaloid auf (nach e), aber es ist möglich, dass es jenen eigenthümlichen Stoff aufzunehmen im Stande ist, wenn vorher durch kohlensaures Natron die Säure der Alkaloidverbindung entzogen ist. Wir begegnen ja in der unorganischen Chemie auch Verbindungen, wie einigen kieselsauren Salzen, deren Base nicht von einer Säure aufgenommen wird, wenn nicht die Kieselsäure durch eine Lösung, entweder von kohlensaurem oder von kaustischem Natron aus dem Salze entfernt ist. Die Rückstände der inneren und der äusseren Flüssigkeit wurden nun jeder für sich, erstens mit kohlen-

saurem Natron, darnach mit doppeltschwefelsaurem Kali behandelt mit der in d und e mitgetheilten Vorsicht. Aber auch diese Methode gab kein Alkaloid. Die respectiven Harzmassen wurden nun mit Schwefelkohlenstoff gerieben; die von der äusseren Flüssigkeit herstammende löste sich hierin vollständig, indem die von der in dem porösen Topf zurückgebliebenen Lösung herkömmliche Masse von Schwefelkohlenstoff zwar grossentheils, aber doch nicht ganz gelöst wurde. Die Lösung der diffundirten Bestandtheile in Schwefelkohlenstoff wurde filtrirt, der Schwefelkohlenstoff des Filtrats verdunstet und der Rückstand mit Petroleumäther zusammengerieben. Dieser wurde stark gelb gefärbt, der grösste Theil der Masse wurde jedoch nicht gelöst. Die filtrirte Lösung wurde in einer kleinen Porcellanschale sich selbst überlassen und der Rückstand nach Verdunstung des Petroleumäthers mit Alkohol von 75 p.C. ausgezogen, wodurch wiederum eine Trennung hervorgebracht wurde. Das nach der freiwilligen Verdunstung des Alkohols Zurückgebliebene war eine weiche, körnige, gelb gefärbte Masse, welche sehr giftig war. Ein Theil dieser Masse wurde noch mit Alkohol von 65 p.C. behandelt, wodurch jedoch keine Trennung erlangt wurde. Das übrige wurde aufs neue in Alkohol von 75 p.C. gelöst, um das Verhalten gegen einige Salze zu studiren, welche auch in Alkohol von derselben Stärke gelöst waren. Durch Sublimat und Platinchlorid entstand kein Niederschlag, wohl aber durch essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und essigsauren Baryt. Welcher war nun der gefällte Stoff? War es der giftige Stoff selbst oder ein anderer? Um diese Fragen zu beantworten, stellte ich einen neuen ätherischen Auszug der Wurzeln dar und bearbeitete diesen gerade so wie den vorigen, ausgenommen dass ich ihn nicht diffundiren liess, sondern statt dessen den Rückstand dieses Extracts mit CS_2 auszog, worin er sich grossentheils löste. Diese Bearbeitung stimmt, meines Erachtens, mit dem so eben genannten Diffusionsversuche überein, weil doch das Eigenthümliche dieses Experiments in dem gar nicht Diffundiren eines in Schwefelkohlenstoff löslichen Stoffs besteht. Zu der alkoholischen Lösung wurde essigsaures Kupferoxyd gefügt,

wodurch ein grüner, weicher, nicht giftiger Stoff gefällt wurde, der sich gegen die obengenannten Salze verhielt, wie die körnige Masse, wovon dort die Rede war. Der giftige Stoff wird also nicht durch Metallsalze gefällt. Und weil man erwarten musste, dass die also erlangte Masse giftiger sein würde als die nicht mit essigsaurem Kupferoxyd behandelte, ist es sonderbar, dass gerade das Gegentheil stattfand. Sollten die Metallsalze oder der Schwefelkohlenstoff, der später eingeleitet wird, auf den giftigen Stoff wirken, und wenn dies der Fall ist, welche ist dann jene Wirkung? Diese Fragen kann ich eben so wenig beantworten wie diejenige nach der Art des giftigen Stoffs selbst. Ich kann nur darauf hinweisen, dass die Aussicht, ihn vollständig rein zu erhalten, eine geringe ist, weil doch aus allen Bearbeitungen der respectiven Harzmassen, worin der giftige Stoff zugegen war, deutlich genug hervorgeht, dass sowohl der giftige Stoff selbst als die ihn noch verunreinigenden Stoffe einen sehr indifferenten chemischen Charakter haben.

Groningen, October 1868.

XXIII.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde.

Von

F. Beilstein und **A. Kuhlberg.**

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg t. **13.**)

Während man bereits eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate der entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde,* weil bekanntlich letztere Körper beim Behandeln mit Chlor Säurechloride liefern, indem das Chlor nur auf den Wasserstoff der Gruppe COH in den Aldehyden wirkt. *Das Nitro-Bittermandelöl* wäre etwa der einzige hierher zu rechnende Körper. — Von den *Alkoholen* sind gar keine directen Substitutionsproducte bekannt, weil dieselben durch Chlor, Brom u. s. w.,

wie bekannt, oxydirt werden. Nur der *salzsaure Glykoläther*, $C_2H_5ClO = C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\HO\end{matrix}\right.$, kann als *gechlorter Alkohol* aufgefasst werden, weil derselbe, wie Lourenço gezeigt hat*), beim Behandeln mit Natriumamalgan wirklich in Weingeist übergeht. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung einer Reihe von substituirten Alkoholen und Aldehyden mit, welche zu ihrer correspondirenden Säure in demselben engen Verhältniss stehen, wie dieses an den normalen Repräsentanten dieser Körperklassen längst bekannt ist.

I. Para-Nitrobenzylalkohol, p. $C_6H_4(NO)_2).CH_2HO$.

Schon früher**) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das durch Lösen von Chlorbenzyl, $C_6H_5.CH_2Cl$, in concentrirter Salpetersäure erhaltene *Nitro-Benzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$, als die Chlorverbindung eines nitrirten Benzylalkohols angesehen werden könne. Die Darstellung dieses Alkohols aus dem Chlorid ist aber umständig und lästig, wir haben zu seiner Abscheidung einen einfachern Weg eingeschlagen. Wir wollen übrigens bemerken, dass essigsaures Silber nur sehr schwierig auf nitrirtes Benzylchlorid einwirkt.

1) *Essigsaures Para-Nitrobenzyl*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2$. Reines essigsaures Benzyl, wie man es leicht durch Behandeln von Benzylchlorid mit Kaliumacetat erhält, wird tropfenweise in gut gekühlte höchst concentrirte Salpetersäure eingegossen. Sobald keine Einwirkung mehr zu bemerken ist, giesst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt den sich abscheidenden Aether ab und reinigt ihn, nach dem Waschen und Trocknen, durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

0,316 Grm. gaben 0,640 CO_2 und 0,137 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	55,4	55,2
H_9	9	4,6	4,8
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
	195	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120**, 92.
) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139, 338.

Das *essigsaure Para-Nitrobenzyl* bildet blassgelbe, lange Nadeln, die sich am Lichte färben. Es schmilzt bei 78°, löst sich leicht in heissem Weingeist, wenig in kaltem. Durch Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erleidet der Körper eine tiefere Zersetzung. Es wurde eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der Säuren braune Flocken fällten. Nur durch Erhitzen mit Ammoniak auf höchstens 100° lässt sich der Aether glatt spalten. — In der Hoffnung einen *Amido-Alkohol* zu erhalten, haben wir den Nitroäther mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die zinnfreie Lösung zersetzte sich aber selbst beim Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome, unter Abscheidung brauner Flocken. Auch aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Stehen Flocken aus. Noch weniger einladende Producte wurden erhalten beim Behandeln von nitrirtem Benzylchlorid mit Zinn und Salzsäure.

2) *Oxalsaures Benzyl*, $(C_7H_7)_2C_2O_4$. Dieser Körper diente als Ausgangspunkt für die Darstellung des *oxalsauren Para-Nitrobenzyls*. Man übergiesst trocknes oxalsaures Silber mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl und erwärmt gelinde. Sehr bald tritt eine heftige Reaction ein, die man durch Abkühlen mässigt. Sobald selbst bei längerem Erwärmen keine Einwirkung mehr bemerklich ist, lässt man erkalten. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer steinharten Masse, die man wiederholt mit Weingeist auskocht. Die alkoholischen Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man auf ein Filter bringt und trocknet. Zur weiteren Reinigung des gebildeten oxalsauren Benzyls schmilzt man dasselbe vorsichtig in einer Schale und lässt erkalten. Von der erstarrten Masse lassen sich leicht die letzten Antheile Wasser entfernen. Man bringt dann die festen Stücke des Aethers in eine Retorte und destillirt. Das Destillat braucht jetzt nur noch einmal aus viel Alkohol umkrystallisirt zu werden, um vollkommen reines oxalsaures Benzyl zu liefern.

1) 0,281 Grm. bei 70° getrocknet gaben 0,732 CO_2 und 0,1315 H_2O.

2) 0,418 Grm. gaben 1,0845 CO_2 und 0,196 H_2O.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_{16}	192	71,1	71,0	70,8
H_{14}	14	5,2	5,2	5,2
O_4	64	23,7	—	—
	270	100,0		

Das *oxalsaure Benzyl* bildet prachtvolle, glänzende, blendend weisse Krystallschuppen. Es schmilzt bei 80,5°, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in siedendem Alkohol, aber so gut wie gar nicht in kaltem. Selbst die verdünnteste alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der Aether siedet nicht ganz ohne Zersetzung, doch lässt sich nur durch Destillation ein vollkommen reines Präparat erzielen. Wir haben vergebens versucht, das Product der Einwirkung von Chlorbenzyl auf oxalsaures Silber blos durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren war das Präparat noch flockig. — In Aether und Benzol ist oxalsaures Benzyl leicht löslich. Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung behandelt zerfällt es in Benzylalkohol und Oxamid.

3) *Oxalsaures Para-Nitrobenzyl,* $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, bildet sich beim Lösen von oxalsaurem Benzyl in höchst concentrirter Salpetersäure. Es liefert mit Ammoniak erhitzt Para-Nitrobenzylalkohol. Leichter lässt sich letzterer aber darstellen durch Behandeln von essigsaurem Para-Nitrobenzyl mit Ammoniak.

4) *Para-Nitrobenzylalkohol,* $C_6H_4(NO_2).CH_2HO$. Man erhitzt essigsaures Para-Nitrobenzyl mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, bis die Oelschicht in der Siedehitze vollständig verschwunden ist. Ein zu starkes Erhitzen muss vermieden werden, weil sich sonst viel eines braunen, in Aether, Alkohol und Säuren unlöslichen Körpers bildet. Eine kleine Menge dieses Körpers bildet sich zwar auch unter den eben angegebenen Verhältnissen, doch lässt sich der freie Alkohol davon durch Umkrystallisiren aus Wasser befreien. Beim Erkalten scheiden sich aus ammoniakalischer Flüssigkeit Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Zersetzung erfolgt in bekannter Weise:

$$C_6H_4(NO_2).CH_2C_2H_3O_2 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2HO + C_2H_3O.NH_2.$$

Das gebildete Acetamid bleibt im Ammoniak gelöst, geht aber zum grössten Theil schon im Rohr in Ammoniumacetat über.

0,185 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,078 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	54,9	54,6
H_7	7	4,6	4,7
N	14	9,1	—
O_3	48	31,4	—
	153	100,0	

Para-Nitrobenzylalkohol bildet glänzende, farblose, feine Nadeln, die sich am Licht färben. Er schmilzt bei 93°, ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. In ammoniakhaltigem Wasser löst er sich leichter als in reinem. Wir bezeichnen den Alkohol als *Para*-Nitrobenzylalkohol, da er nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure entspricht, sondern der isomeren Para-Nitrobenzoësäure. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln geht er nämlich in letztere Säure über.

II. Para-Chlorbenzylalkohol, $C_6H_4Cl.CH_2HO$.

Man erhitzt essigsaures Para-Chlorbenzyl mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, bis die Oelschicht sich nicht weiter vermindert. Man öffnet dann das Rohr, wäscht das Oel mit Wasser und lässt es mit Chlorcalciumstücken stehen. Das Oel erstarrt dann bald zu einer Krystallmasse, die man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

0,325 Grm. gaben 0,697 CO_2 und 0,1465 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	59,0	58,5
H_7	7	4,9	5,0
Cl	35,5	24,9	—
O	16	11,2	—
	142,5	100,0	

Para-Chlorbenzylalkohol bildet prachtvolle, weisse Spiesse, die leicht eine Länge von 2—3 Zoll erreichen. Er schmilzt bei 66°, siedet ohne Zersetzung und ist überhaupt beständiger als der Para-Nitrobenzylalkohol. Er ist in siedendem

Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Durch Oxydation geht er in *Para-Chlorbenzoësäure* über.

III. Ueber einige Derivate des Para-Chlorbenzylalkohols von E. Neuhof.

Im *gechlorten Benzylchlorid,* $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, kann das im Methyl stehende Chloratom leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Am raschesten wirken Kaliumsalze ein. So entsteht beim Behandeln mit Kaliumacetat: essigsaures Para-Chlorobenzyl; mit Cyankalium: das Nitril der Chlor-alpha-Toluylsäure; mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: das Mercaptan des Para-Chlorbenzylalkohols u. s. w.

1) *Essigsaures Para-Chlorbenzyl,* $C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2$, erhält man am leichtesten durch anhaltendes Kochen von gechlortem Benzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Sobald sich die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr vermehrt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Kolbeninhalt versetzt man nöthigenfalls mit etwas Wasser und hebt die ölige Schicht des gebildeten Essigäthers ab. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Der reine Aether siedet constant und ohne Zersetzung bei 240⁰.

0,2573 Grm. gaben 0,549 CO_2 und 0,1234 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	58,5	58,2
H_9	9	4,9	5,3
Cl	35,5	19,3	—
O_2	32	17,3	—
	184,5	100,0	

Essigsaures Para-Chlorbenzyl ist eine farblose, angenehm aromatisch, fast wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr liefert es den freien Para-Chlorbenzylalkohol. — Essigsaures Blei wird in alkoholischer Lösung langsam vom gechlorten Benzylchlorid angegriffen. Auch beim Erhitzen des letzteren mit Silberacetat auf 150⁰ tritt keineswegs, wie man es a priori vermuthen sollte, eine so rasche und vollständige Umsetzung ein, als beim Behandeln mit Kaliumacetat.

2) *Para-Chlorbenzyl-Aethyläther*, p.-$C_7H_6Cl.C_2H_5O$, entsteht nach Naquet*) durch Behandeln von gechlortem Benzylchlorid mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet sich auch durch Kochen von essigsaurem Para-Chlorbenzyl mit alkoholischem Kali. Sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, unterbricht man das Kochen, destillirt den Weingeist aus dem Wasserbade ab und wäscht das zurückbleibende Oel mit Wasser. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Die zwischen 215—220° siedende Portion ist reiner Para-Chlorbenzyl-Aethyläther.

1) 0,1504 Grm. gaben 0,3497 CO_2 und 0,0859 H_2O.

2) 0,2597 Grm. gaben 0,2196 AgCl.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_9	108	63,3	63,4	—
H_{11}	11	6,5	6,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,9
O	16	9,4	—	—
	170,5	100,0		

Para-Chlorbenzyl-Aethyläther ist eine schwere, angenehm süsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Naquet giebt für sein Präparat denselben Siedepunkt an.

3) Das *Mercaptan* des *Para-Chlorbenzylalkohols*, $C_6H_4Cl.CH_2HS$, ist die bereits früher**) beschriebene schön krystallisirte Substanz, die man leicht erhält, sobald man gechlortes Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium längere Zeit kocht. Man verdünnt mit Wasser, hebt die bald erstarrende Oelschicht ab und krystallisirt die abgepressten Krystalle aus Weingeist um. Man erhält sehr schöne, glänzende Krystalle, die bei 84—85° schmelzen.

Parachlor-Alphatoluylsäure, $C_6H_4Cl.CH_2CO_2H$. Erhitzt man gechlortes Benzylchlorid mit Cyankalium, so entsteht ein Nitril, das mit Kali gekocht in Ammoniak und Parachlor-Alphatoluylsäure zerfällt. Man hat:

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + CNK = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl \text{ und}$$
$$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2CO_2H + NH_3.$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 251.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **116, 347.

Wir nennen die Säure *Para*-Chlor-Alphatoluylsäure, um daran zu erinnern, dass wir kein directes Substitutionsproduct der Alphatoluylsäure vor uns haben, sondern ein Derivat eines substituirten Kohlenwasserstoffs, wie *Para*-nitrobenzoësäure sich vom Nitrotoluol und nicht von der Benzoësäure ableitet. In welcher Beziehung unsere Säure zu der durch directes Chloriren erhaltenen normalen Chloralphatoluylsäure steht, muss durch spätere Versuche erwiesen werden.

4) *Parachlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$. Man erhitzt gechlortes Benzylchlorid mit der genügenden Menge Cyankalium und Alkohol 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und destillirt den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade ab. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, vermuthlich das Nitril der Para-Chloralphatoluylsäure, welches man mit Kalilauge kocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar ist. Die stark eingeengte Flüssigkeit fällt man mit Salzsäure und filtrirt nach einigem Stehen die sich zunächst ölig abscheidende, bald erstarrende Säure ab. Sie wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

1) 0,1903 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3908 CO_2 und 0,0743 H_2O.
2) 0,361 Grm. gaben 0,299 AgCl.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_8	96	56,3	56,0	—
H_7	7	4,1	4,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,5
O_2	32	18,8	—	—
	170,5	100,0		

Die *Para-Chlor-Alphatoluylsäure* ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol nnd Aether. Aus der Lösung ihrer Salze wird sie meist als ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel gefällt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, die bei 60° schmelzen.

5) *Para-Chlor-Alphatoluylsaure Salze.* Wie die freie Säure leichter löslich ist, als es die meisten aromatischen Säuren sonst zu sein pflegen, so sind auch die Salze in Wasser

äusserst leicht löslich. Dieselben sind daher schwer rein und in guten Krystallen zu erhalten.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Die wässerige Lösung des Salzes lieferte nur beim Eintrocknen im Vacuum Krystalle. Aus Alkohol kann man das Salz leichter krystallisirt erhalten.

1) 0,5492 Grm. verloren bei 130° 0,0186 H_2O und gaben 0,0772 CaO.

2) 0,5024 lufttrocken gaben 0,0724 CaO.

		Ber.	Gef.
			1.
$(C_8H_6ClO_2)_2Ca$	379	95,5	—
$+ H_2O$	18	4,5	3,4
	397	100,0	
$(C_8H_6ClO_2)_2$	339	89,4	—
Ca	40	10,6	10,4
	379	100,0	
			2.
$(C_8H_6ClO_2)_2 + H_2O$	357	89,9	—
Ca	40	10,1	10,3
	397	100,0	

Das aus Wasser krystallisirte Salz (Analyse 1) hatte schon im Vacuum etwas Wasser verloren, daher der Verlust im Wassergehalt.

Ein *Baryumsalz* konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Beim Kochen der Säure mit Aetzbaryt und nachherigem Einleiten von Kohlensäure schien schon eine Zersetzung des gebildeten neutralen Salzes einzutreten. Die eingeengte Flüssigkeit schied eine gummiartige, klebrige Masse aus, die sich schlecht in Wasser, leichter in Alkohol löste. Aus der alkoholischen Lösung wurden undeutliche Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 140° 15,2 p.C. Ba enthielten. Das neutrale Salz

$$(C_8H_6ClO_2)_2Ba$$

enthält 28,7 p.C. Ba, ein saures Salz:

$$(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 2C_8H_7ClO_2$$

würde 16,8 p.C. Ba verlangen.

In einem anderen Versuche wurde die Lösung der Säure in Barytwasser zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung lieferte

indessen beim Verdampfen nur einen gummiartigen Rückstand. Selbst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten wurde nur eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten.

Das *Silbersalz*, $(C_8H_6ClO_2)Ag$, erhält man beim Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

0,3339 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1710 AgCl.

		Ber.	Gef.
$C_8H_6ClO_2$	169,5	61,1	—
Ag	108	38,9	38,6
	277,5	100,0	

6) *Amid der Para-Chlor-Alphatoluylsäure*, $C_6H_4Cl . CH_2CO . NH_2$.

Dieser Körper wurde zufällig erhalten, als gechlortes Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium einige Zeit gekocht wurde. Als die Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Flüssigkeit mit einer offenbar wohl ungenügenden Menge Natron gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein hellbraunes Krystallmehl aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

1) 0,2231 Grm. gaben 0,4614 CO_2 und 0,1014 H_2O.

2) 0,5006 Grm. gaben 40,0 C.C. Stickstoff bei 20° und 751,8 Mm.

3) 0,3645 Grm. gaben 0,3035 AgCl.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_8	96	56,6	56,4	—	—
H_8	8	4,8	5,0	—	—
N	14	8,3	—	9,0	—
Cl	35,5	20,9	—	—	20,6
O	16	9,4	—	—	—
	169,5	100,0			

Das *Amid* der Para-Chlor-Alphatoluylsäure krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

IV. Para-Dichlorbenzyl-Alkohol, $C_6H_3Cl_2 . CH_2HO$.

1) *Essigsaures Para-Dichlorbenzyl.* Das früher beschriebene zweifach-gechlorte Benzylchlorid,

$$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl,$$

enthält *ein* lose gebundenes Chloratom. Kocht man es z. B. mit einer Lösung von Kaliumacetat in starkem Weingeist, so findet sehr rasch eine Umsetzung statt. Man isolirt den gebildeten Essigäther wie oben beim essigsauren Para-Chlorbenzyl (III, 1) angegeben wurde.

0,382 Grm. gaben 0,686 CO_2 und 0,1285 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	49,3	49,0
H_8	8	3,7	3,8
Cl_2	71	32,4	—
O_2	32	14,6	—
	219	100,0	

Das *essigsaure Para-Dichlorbenzyl* riecht aromatisch und siedet constant und ohne Zersetzung bei 250°.

2) *Para-Dichlorbenzyl-Alkohol.* Man erhält den freien Alkohol durch Erhitzen des Essigäthers mit Ammoniak, im zugeschmolzenen Rohr, auf 180°, bis die Oelschicht nicht weiter abnimmt; das gewaschene und getrocknete Oel erstarrt selbst nach langem Stehen nicht. Man unterwirft dasselbe der Destillation und beseitigt die zuerst übergehende Portion. Die späteren Destillate erstarren bald krystallinisch. Man presst die Krystalle zwischen Fliesspapier ab und reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser.

0,368 Grm. gaben 0,637 CO_2 und 0,119 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	47,5	47,3
H_6	6	3,4	3,6
Cl_2	71	40,1	—
O	16	9,0	—
	177	100,0	

Para-Dichlorbenzyl-Alkohol schmilzt bei 77°. Er bildet blendend weisse, seidenglänzende Nadeln und ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, in kaltem so gut wie gar nicht. Para-Monochlorbenzylalkohol ist in Wasser leichter löslich, als der Dichlor-Alkohol. In Ammoniak ist letzterer so gut

wie gar nicht löslich. Die heisse gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig. Es scheiden sich Oeltropfen aus, die zu einer festen Masse erstarren. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit, indem sie sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln erfüllt.

V. Para-Dinitrobenzyl-Alkohol, p.-$C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2HO$.

Para-Nitrobenzyl-Alkohol löst sich unter schwacher Erwärmung in höchst concentrirter Salpetersäure. Durch Wasser wird aus der Lösung eine feste weisse Masse gefällt, die man nach dem Waschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

0,236 Grm. gaben 30,3 C.C. Stickstoff bei 21,5° und 760 Mm.

	Ber.	Gef.
N	14,15	14,15

Demnach ist dieser Körper offenbar *Para-Dinitrobenzyl-Alkohol.* Derselbe schmilzt bei 71°, löst sich leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er in feinen weissen Nadeln, aus Alkohol in langen flachen Nadeln. In Ammoniak ist er weniger löslich als der Mononitro-Alkohol.

VI. Para-Chlorbenzoë-Aldehyd, p.-$C_6H_4Cl . COH$.

Nach Grimaux und Lauth *) bildet sich beim Kochen des Chlorbenzyls, $C_6H_5 . CH_2Cl$, mit einer wässerigen Lösung von Bleinitrat Bittermandelöl. In gleicher Weise behandelt liefert das *gechlorte Benzylchlorid,* $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, den *Aldehyd* der Para-Chlorbenzoësäure. 10 Th. $C_7H_6Cl_2$ wurden mit 14 Th. $Pb(NO_3)_2$ und 100 Th. Wasser zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich viel $PbCl_2$ gebildet. Die wässerige Lösung wurde filtrirt und das unlösliche Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt. Unter Erwärmung erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol gewaschen und dann abgepresst wurde. Das Doppelsalz war in Wasser leicht löslich und schied mit Schwefelsäure erhitzt ein Oel ab, das aus *Para Chlorbenzoë-Aldehyd* bestand.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 80.

Der *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd* ist flüssig, scheint ohne Zersetzung zu sieden und geht an der Luft sehr rasch in Para-Chlorbenzoësäure über. In der Kälte erinnert sein Geruch an den des Bittermandelöls, in der Hitze reizen aber die Dämpfe die Augen zu Thränen.

Viel leichter als nach obiger Vorschrift lässt sich der Para-Chlorbenzoë Aldehyd bereiten, wenn man das gechlorte Bittermandelölchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.COH + 2HCl.$$

Die Ausbeute ist die theoretische, der Process verläuft rascher und weil im geschlossenen Rohr, so geht nur ein unbedeutender Theil des Aldehyds in die Säure über. Die Reindarstellung geschieht in der oben angegebenen Weise.

Leitet man in die Lösung des Para-Chlorbenzoë-Aldehyds in absolutem Alkohol einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs, so scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag aus. Der gefällte Körper ist nach dem Abwaschen mit Alkohol rein und ist der geschwefelte Aldehyd: p.-$C_6H_4Cl.CHS$.

0,2155 Grm. gaben 0,198 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,7

Der *Para-Chlorbenzoë-Sulfaldehyd* ist ein blassrosenrothes, amorphes Pulver, das sich in Alkohol nicht löst, beim Kochen damit aber zusammenballt und sich stärker färbt. In Benzol ist der Körper leicht löslich, die Lösung hinterlässt aber, selbst in der Kälte verdunstet, nur einen durchsichtigen Firniss. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper.

Führt man Chlor in das *Phenyl* des Toluols ein, so wird die Stellung des Chlors beeinflusst durch die Natur der den Wasserstoff im Methyl des Toluols vertretenden Elemente. Lässt man Chlor auf $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ oder $C_6H_5.CCl_3$ einwirken, so begiebt sich das Chlor an eine ganz andere Stelle, als wenn man es auf $C_6H_5.CO_2H$ einwirken lässt. Im letzteren Falle entsteht *Chlorbenzoësäure*, im ersteren aber bilden sich Producte, die, mit Chromsäure oxydirt, *Para-Chlorbenzoësäure* liefern. Wir sehen zugleich, dass selbst *drei* Chloratome im Methyl des Toluols die Stellung

des Chlors im Phenyl *nicht* beeinflussen. Es war deshalb sehr interessant, die Wirkung des Chlors auf *Bittermandelöl* genauer zu untersuchen, da dieses mit der Formel $C_6H_5.COH$ in der Mitte steht zwischen Toluol $C_6H_5.CH_3$ und Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. A priori liess sich vermuthen, dass das Bittermandelöl dabei nach *beiden* Seiten hinneigen würde, und diese Voraussetzung ist durch den Versuch vollkommen bestätigt worden. Durch die klassische Untersuchung Liebig's und Wöhler's weiss man, dass Bittermandelöl bei der Einwirkung von Chlor Chlorbenzoyl, $C_6H_5.COCl$, liefert, d. h. es wird der Wasserstoff im Methyl vertreten. Indessen zeigen Versuche, die Herr E. Wroblevsky auf unsere Veranlassung unternommen hat, dass, bei geeigneter Behandlung, wirklich der Wasserstoff im Phenyl durch Chlor substituirt wird. Man kann also aus

$$C_6H_5.CHO — C_6H_5.CClO \text{ und } C_6H_4Cl.CHO,$$

bilden, und im letzteren Falle entsteht offenbar *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd.*

Lässt man nämlich Chlor, *bei Gegenwart von Jod,* auf Bittermandelöl wirken, so bildet sich zwar auch Chlorbenzoyl, daneben aber noch andere Körper, deren Einzeldarstellung einstweilen nicht verfolgt wurde. Unterwirft man das Product der fractionirten Destillation, so lässt sich zwischen 210—220 eine relativ ansehnliche Fraction gewinnen. Innerhalb dieser Temperaturgränzen scheint aber auch der Siedepunkt des Para-Chlorbenzoë-Aldehyds zu liegen. Die Analyse des zwischen 210—220 siedenden Products deutete auf ein Gemenge von C_7H_6O und C_7H_5ClO. Dasselbe wurde durch Chromsäure oxydirt, wobei man ein Säuregemenge erhielt, das ziemlich viel Benzoësäure enthielt. Die rohe Säure wurde mit viel Wasser der Destillation unterworfen, wobei Benzoësäure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in der Retorte zurückgebliebene Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und bestand dann aus völlig reiner *Para-Chlorbenzoësäure.* Die erhaltene Säure besass die Löslichkeit, den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der letzteren.

0,130 Grm. gaben 0,118 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,5

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei geeigneter Behandlung das Chlor wirklich den Wasserstoff des Phenyls im Bittermandelöl vertritt. Möglich ist es, dass sich dabei zunächst nur Chlorbenzoyl bildet und dass aus diesem, bei Gegenwart von Jod, nicht das Chlorid der normalen, sondern das der Para-Chlorbenzoësäure entsteht. Specielle Versuche in dieser Richtung werden darüber entscheiden. Da Bittermandelöl durch directe Reduction aus Benzoësäure gebildet werden kann, so ist im Obigen ein Weg angedeutet, auf welchem man nicht nur die Reihe der normalen Substitutionsproducte der Benzoësäure erhalten kann, sondern auch die der sogenannten *Para*-Reihe.

Schliesslich wollen wir bemerken, dass auch das *nitrirte Benzylchlorid* $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit Bleinitrat gekocht viel Chlorblei ausscheidet. Es wird dabei offenbar ein mit dem gewöhnlichen Nitro-Bittermandelöl isomerer Körper entstehen müssen, über den wir später hoffen berichten zu können.

XXIV.

Notizen.

1) Neue Derivate des Thiosinnamins.

In einer dritten von Maly der Wiener Akademie übersandten Abhandlung wird nach Besprechung der Einwirkung von Brom und Jod auf *Phenylthiosinnamin* gezeigt, dass dieses sich zu 1 Mol. Cyan addirt, und dieses Cyanid unter dem Einflusse von Wärme und verdünnter Säure sich analog dem früher beschriebenen phenylfreien Thiosinnamindicyanür umsetzt, in *Oxalylphenylthiosinnamin* (= Oxalylphenylallylsulfocarbamid) und Ammoniumsulfat:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ ЄS \\ Є_3H_5 . Є_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 . (ЄN)_2 + SH_2Θ_4 + 2H_2Θ = \left.\begin{matrix} Є_2Θ_2 \\ ЄS \\ Є_3H_5 . Є_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} (NH_4)_2 \\ SΘ_2 \end{matrix}\right\} Θ_2 .$$

Das Oxalylphenylthiosinnamin ist ein schöner in zolllangen haarfeinen citronengelben Nadeln oder in daraus bestehenden Büscheln krystallisirender Körper, der getrocknet aussieht wie rohe Seide.

Durch Silbernitrat lässt sich aus dem Körper der Schwefel entfernen und man erhält in schneeweissen seideglänzenden Nadeln krystallisirend das *Oxalylallylphenylcarbamid:*

$$\left.\begin{matrix} \text{Є}_2\Theta_2 \\ \text{Є}S \\ \text{Є}_3H_5 . \text{Є}_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + Ag_2\Theta = \left.\begin{matrix} \text{Є}_2\Theta_2 \\ \text{Є}\Theta \\ \text{Є}_3H_5 . \text{Є}_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + Ag_2S.$$

Die Constitution beider Verbindungen beleuchtet wieder am besten die Einwirkung von Baryumhydroxyd, unter dessen Einflusse Baryumoxalat sich bildet und Phenylthiosinnamin (resp. Phenylallylharnstoff). Es entsteht dabei keine Spur eines Nebenproducts:

$$\left.\begin{matrix} \text{Є}_2\Theta_2 \\ \text{Є}S \\ \text{Є}_3H_5 . \text{Є}_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} Ba \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ \text{Є}S \\ \text{Є}_3H_5 . \text{Є}_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} Ba \\ \text{Є}_2\Theta_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2.$$

Auf dieselbe Weise wie das Oxalylphenylthiosinnamin werde auch das homologe und ähnlich krystallisirende *Oxalyltolylthiosinnamin* dargestellt. Es bildet lange, schmale und platte Nadeln von schön goldgelber Farbe und grosser Zartheit, die aus der Flüssigkeit genommen zu einem glänzenden Filz zusammenfallen.

Das Oxalylphenylthiosinnamin, die entsprechende schwefelfreie Verbindung und das Oxalyltolylthiosinnamin sind die ersten Harnstoffe, welche gar keinen typischen Wasserstoff mehr, sondern an Stelle sämmtlicher H_6 des secundären Ammoniaks Radicale enthalten.

---

2) Ueber den Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrüben

sind von W. L. Clasen Versuche angestellt worden. Das Gesammtresultat eines Düngungsversuchs, der sich über 15 Parcellen erstreckte, gab das natürlich vor der Hand nur für das benutzte bestimmte Feld giltige Resultat: dass die Rübendüngung mit niedrigprocentigem Kalisalz, d. h. mit solchem, dessen Kali nicht oder nicht alles an Schwefelsäure

gebunden ist und dessen Hauptmasse aus Kochsalz mit bedeutender Menge Chlormagnesium besteht, wenigstens als Frühjahrsdüngung entschieden zu verwerfen ist, indem nicht nur der Zuckergehalt nicht erhöht, sondern sogar mit steigender Düngung vermindert, dagegen das Nichtzuckerverhältniss vergrössert wird, während andererseits der Erndteertrag der mit Kalisalz gedüngten Felder den der ungedüngten nicht übersteigt.

---

3) Eine Isomerie der Cyanäther

hat A. Gautier entdeckt (Compt. rend. t. 65, p. 468).

Der Vf. fand, dass Cyanäthyl, welches man durch Einwirkung von Cyansilber auf Jodäthyl erhält, nicht mit dem identisch ist, welches man aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali erhält. Das erstere siedet bei 82°, besitzt einen unangenehmen Geruch und verbindet sich in der Kälte augenblicklich mit Salzsäure unter Erwärmung wie Ammoniak; das zweite siedet bei 98°, besitzt im reinen Zustande einen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Um sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden, bedarf es einige Zeit. Der Vf. vermuthet, dass die von Hofmann vor Kurzem erhaltenen Homologen der Cyanwasserstoffsäure, obgleich auf anderem Wege erhalten, identisch mit den von ihm gefundenen seien. Bis jetzt hat der Vf. nur das neue Cyanäthyl und Cyanmethyl erhalten können. Es sind ölige Körper, leichter als Wasser und wenig in demselben löslich. Sie sind im höchsten Grade giftig, ihr Geruch ist knoblauchartig. Das neue Cyanmethyl siedet bei 55°, das Cyanäthyl bei 79°. Die isomeren Körper des Acetonitril und des Propionnitril sieden bei 79 und 97,5°.

---

4) Ueber die aus den Aldehyden sich bildenden Monamine.

H. Schiff (Compt. rend. t. 65, p. 320) untersuchte die Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd, bei welcher je nach den Umständen verschiedene Producte sich bilden. Wird Aldehyd mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol zusammengebracht, so bildet sich nach längerer Zeit

eine bräunliche Flüssigkeit. Dieselbe giebt beim Destilliren zwischen 60 und 70° Ammoniak, neben einer sehr flüchtigen Basis von dem Geruche des zersetzten Coniin, welche sich in Wasser löst und die Zusammensetzung C_6H_9N oder C_6H_7N (Picolin) besitzt. Der Destillationsrückstand besteht aus einer harzigen Masse, welche nach dem Reinigen ein gelbes Pulver darstellt, das ausgezeichnete basische Eigenschaften besitzt. Es verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und giebt ein krystallisirtes Chlorplatinsalz. In vollkommen reinem Zustande konnte es nicht erhalten werden, da es sich bei Gegenwart von Wasser und mit Säuren sehr leicht zersetzt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}N,2HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_{11}NO,HCl.$$

Die neue aus der salzsauren Verbindung abgeschiedene Basis ist eine amorphe Substanz, löslich in Wasser, von dunkelgelber Farbe. Diese Basis lässt sich nach ihren Reactionen mit Säuren und Phosphorchlorid und nach der Zusammensetzung ihrer Salze nicht als ein Ammoniumhydrat betrachten. Sie verhält sich wie ein tertiäres Ammonium und bildet sich in der That, wenn man eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit Aldehyd mischt und einer Temperatur von 50—60° aussetzt. Wird Aldehyd mit alkoholischem Ammoniak bei 100° behandelt, so bilden sich zwei andere Basen, $C_{10}H_{15}NO$ und $C_8H_{13}NO$, welche der Basis $C_6H_{11}NO$ sehr ähnlich sind und ohne Zweifel eine analoge Zusammensetzung besitzen.

Bei der Einwirkung von gesättigtem Schwefelammonium auf Acrylaldehyd und Oenanthaldehyd erhielt der Vf. die dem Thialdin (aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff entsprechenden Basen: $C_9H_{13}NS_2$, das Acrothialdin und $C_{21}H_{43}NS_2$, das Oenanthothialdin. Das Acetthialdin und Acrothialdin sind krystallisirbare Körper; das Oenanthothialdin ist eine Flüssigkeit von 0,896 spec. Gew. bei 24°. Dieselbe lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren und bildet ein schwefelsaures und salzsaures Salz. Beide sind gut krystallisirt.

5) Ueber den Caprylalkohol aus Ricinusöl.

Die bis auf den heutigen Tag gebliebene Unentschiedenheit über die Natur des Alkohols, welcher bei der Destillation der Ricinusölseife mit Alkalien entsteht, glaubt Schorlemmer durch neue Versuche beseitigt zu haben (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 376).

Der Vf. ist zu dem Resultat gekommen, dass Kolbe's Ansicht die richtige sei. Der Alkohol gehört zur Kategorie der sogenannten secundären oder Isoalkohole und ist Isooctylalkohol, $\text{Ꞓ}_8H_{18}\Theta$, oder Methylhexylcarbinol, $\text{Ꞓ}\left\{\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}_6H_{13}\\ H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$. Dafür bringt der Vf. folgende Gründe vor.

Der durch Destillation über Kalihydrat gereinigte und durch Fractionirung aus dem Producte unter 200° gewonnene Alkohol hatte den corrigirten Siedepunkt von 181° C. Auch die niedriger siedenden Antheile enthalten nicht, wie Chapmann angiebt, Heptylalkohol, sondern sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen, z. B. Octylen, mit Isooctylalkohol, wovon man sich durch Behandlung mit Jod und Phosphor überzeugen kann. Durch mässige Oxydation mit Schwefelsäure und Kalibichromat geht der Alkohol in ein Gemisch von einer Säure und einem leichten Oel über. Letzteres verbindet sich mit Natronbisulfit und hat daraus wieder abgeschieden den Siedepunkt von 170—172° und den Geruch des Methylönanthols. Die Säure, mit Natron abgesättigt und aus dem trocknen Salz durch Schwefelsäure abgeschieden, hat die Eigenschaften der Capronsäure und deren Siedepunkt 198 bis 200° (verificirt durch Analyse des Silbersalzes, $\text{Ꞓ}_6H_{11}Ag\Theta_2$, des Barytsalzes, $\text{Ꞓ}_6H_{11}Ba\Theta_2$, und den Siedepunkt des Aethyläthers 160—162°).

Neben Capronsäure hatte sich reichlich Essigsäure gebildet, deren Silbersalz der Vf. analysirte.

Der Isooctylalkohol geht also durch Oxydation zuerst in Methylönanthol über, welches weiterhin in Capronsäure und Essigsäure zerfällt.

Da die Capronsäure aus den Fetten und aus dem Amylcyanid mit der obigen identisch zu sein scheint, so nimmt der Vf. nach dem Vorgang Erlenmeyer's in ihr und in dem Isooctylalkohol eine den Amylverbindungen analoge Structur an. Dasselbe gilt für den aus dem Isooctyljodür mittelst Zink und Salzsäure bereiteten Kohlenwasserstoff, C_8H_{18} (spec. Gew. 0,7083, Siedepunkt 124⁰) und für den von Riche durch Destillation der Sebacinsäure mit Baryt gewonnenen C_8H_{18} (Siedepunkt 123—125⁰, spec. Gew. 0,7083).

---

6) Neue Derivate des Acetons.

Zufällig gelangte Simpson zur Kenntniss nachstehend beschriebener Verbindungen (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 364), von denen er nur vorläufige Notizen giebt.

Wenn in reines abgekühltes Aceton trockner Chlorwasserstoff geleitet wird, die Lösung 10—12 Tage stehen bleibt und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen wird, so erhält man ein Oel, welches mit Cyankalium und Alkohol digerirt einen weissen Niederschlag abscheidet. Dieser ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol ein wenig löslich und krystallisirt daraus in schönen glänzenden Tafeln, die bei etwa 300⁰ sublimiren. Diese Verbindung ist neutral, giebt mit weingeistigem Kali erhitzt kein Ammoniak und wird durch salpetrige Säure in eine Säure verwandelt.

Die von diesem neutralen Körper abfiltrirte alkoholische Lösung, mit Kalistücken erwärmt bis sie kein Ammoniak mehr entwickelt, vom Weingeist durch Destillation befreit, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, dann mit viel Salzsäure versetzt, liefert nach einigem Stehen eine reichliche Krystallmasse. Wird diese mit kaltem Wasser gewaschen bis Silbernitrat nicht mehr auf das Waschwasser reagirt, aus heissem Alkohol und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt, so scheiden sich glänzende farblose lange Prismen aus. Diese besitzen bei 100⁰ C. getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_3$ und die Eigenschaften einer Säure.

Das *Silbersalz* hat die Formel $C_8H_{12}AgO_3$, ist sehr leicht

löslich in Wasser, woraus es in schönen perlglänzenden Tafeln anschiesst, und sehr lichtempfindlich. Bei 100° C. zersetzt es sich nicht.

Das *Natronsalz*, ebenfalls sehr leicht löslich und unkrystallisirbar, wird durch genaue Neutralisirung der Säure mit 1 Aeq. $\dot{N}a\ddot{C}$ erhalten.

Das *Quecksilberoxydsalz*, durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Oxyd bereitet, ist sehr leicht löslich und krystallisirt in perlglänzenden Tafeln.

Die neue Säure treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und kaltem Weingeist und spärlich in Aether. Schmelzpunkt 171° C. Sie löst sich reichlich in starker Salzsäure, ohne sich damit zu verbinden. Ihre neutralisirte Lösung fällt nicht Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlorbaryum und färbt Eisenchlorid roth. Sie scheint einbasig zu sein.

Um zu erfahren, welcher von den beiden Körpern (Mesityloxyd und Phoron) Anlass gebe zur Bildung der neutralen und sauren Verbindung, behandelte der Vf. jeden für sich mit Chlorwasserstoff und Cyankalium. Das Resultat war, dass das Mesityloxyd die saure, und das Phoron die neutrale Verbindung erzeugte. Die Säure entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O + 2HCl = C_6H_{12}OCl_2 . C_6H_{12}OCl_2 + 2KCy = C_6H_{12}OCy_2 + 2KCl;$$

$$C_6H_{12}OCy_2 + KHO + H_2O = C_8H_{12}KNO_3 + NH_3.$$

7) Zur Kenntniss des Chlorbleis.

In Bezug auf Löslichkeit und Art der Krystallisation hat J. Corter Bell einige Versuche mit folgendem Ergebniss angestellt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 350).

Die Angabe der Handbücher, dass Chlorblei 135 Th. Wasser zu seiner Lösung bedürfe, hat der Vf. nicht bestätigt gefunden. Es bedarf vielmehr bei + 15,5° C. nur 121 Th.

Bei der Einwirkung ganz reinen Wassers auf reines Chlorblei reagirt das Wasser sofort sauer, es scheint demnach eine Zersetzung des Salzes einzutreten, die besonders

auffallend ist, wenn man das Wasser bis 100° erhitzt. Nach längerem Kochen hat sich dann das Lösungsvermögen dieses Wassers für das Salz vermindert, und dies scheint mit dem Freiwerden von etwas Salzsäure zusammenzuhängen.

Wenn nämlich Chlorblei mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt wird, so löst sich von dem Salz stetig weniger in dem Maasse wie die Salzsäure bis zu einem gewissen Punkt (16 p.C.) zunimmt, bei weiterer Zunahme der Säure tritt wieder vermehrte Löslichkeit ein und diese steigert sich bis auf das 3fache der ursprünglichen. Aus der Tabelle des Vfs. heben wir die vornehmsten Punkte heraus.

Reines Wasser löst vom Chlorblei	0,946 p.C.
„ „ mit 15 p.C. Salzsäure von 1,162 spec. Gew.	0,090 „
„ „ „ 20 „ „ „ „ „ „	0,111 „
„ „ „ 40 „ „ „ „ „ „	0,216 „
„ „ „ 70 „ „ „ „ „ „	0,933 „
„ „ „ 80 „ „ „ „ „ „	1,498 „
„ „ „ 90 „ „ „ „ „ „	2,117 „
„ „ „ 100 „ „ „ „ „ „	2,900 „

Die oft erwähnten nadelförmigen Krystalle des Chlorbleis bilden sich nur unter besonderen Bedingungen, wenn nämlich eine gewisse begrenzte Menge Salzsäure in der Flüssigkeit anwesend ist. Sonst entstehen nur entweder keil- oder pfeilförmige Büschel oder farnkrautartige Gebilde und wenn die Salzsäure zunimmt hexagonale Tafeln.

---

8) Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter hohem Druck.

Im Anschluss an frühere Versuche (dies. Journ. **89**, 156) hat Frankland solche angestellt, in denen Wasserstoff und Kohlenoxyd unter einem Druck von successive 20 Atmosphären verbrannt wurden. Es geschah dies in starken Eisengefässen, in die eine dicke Glasplatte behufs Beobachtung der Flamme eingesetzt war. (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 103, p. 419.)

Obwohl die Experimente noch nicht beendet sind, theilt der Vf. doch die bemerkenswerthen Resultate derselben mit. Schon wenn der Druck auf 2 Atmosphären steigt, vermehrt

sich merklich das Licht der im Sauerstoff brennenden Wasserstoffflamme, steigt er aber auf 10 Atmosphären, so ist die 1 Zoll lange Flamme so leuchtend, dass man bei ihr im Abstand von 2 Fuss eine Zeitung lesen kann, ohne einen Reflector hinter derselben. Das Licht dieser Flamme *erscheint im Spectroskop hell und giebt völlig continuirliches Spectrum vom Roth bis Violett.*

Unter demselben Druck ist eine Kohlenoxydflamme viel leuchtender als die des Wasserstoffs, unter 14 Atmosphären ist ihr Spectrum überaus glänzend und völlig continuirlich.

Diese Thatsachen haben den Vf. zu dem Gedanken geführt, dass unsere bisherigen Erklärungsweisen für die Ursache des Leuchtens der Flammen nicht richtig seien. Das Schweben fester Theilchen in einer Flamme kann gemeinhin diese Ursache nicht ausmachen. Denn z. B. die im Sauerstoffgas höchst leuchtende Arsenikflamme kann weder Arsen (welches bei 180° C.) noch arsenige Säure (welche bei 218° flüchtig ist) enthalten, da das Leuchten überhaupt nicht unter 500° C. beginnt. Aehnliches gilt für die Flamme des Schwefelkohlenstoffs und selbst für die des brennenden Phosphors, da die wasserfreie Phosphorsäure schon bei Rothgluth flüchtig ist. Für den aus brennendem Leuchtgas und Kerzen sich absetzenden Russ ist es schon nachgewiesen, dass er Wasserstoff in innigster Verbindung mit Kohlenstoff enthält.

Der Vf. ist daher der Ansicht, dass die bei gewöhnlichem Luftdruck hell leuchtenden Flammen ihr Licht durch Strahlung von durchsichtigen, aber sehr dichten Gasen aussenden, ähnlich, wie es in den anfangs erwähnten Versuchen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd unter höherem Druck geschieht. Das hohe specifische Gewicht der Gase thut dasselbe, wie der hohe atmosphärische Druck bei specifisch leichten Gasen.

Ist es nun wahr, dass dichte Gase mehr Licht aussenden beim Glühen als dünne, so muss der elektrische Funke beim Durchgang durch verschiedene Gase Lichterscheinungen hervorbringen, die mit dem specifischen Gewicht des Gases wechseln; und so ist es in der That. Während das Licht im Wasserstoff sehr schwach, im Sauerstoff schon beträchtlich ist, zeigt es sich im Chlor und wasserfreier Schwefelsäure

sehr intensiv, und noch mehr, wenn durch schwefligsaures Gas unter 3—4 Atmosphären Inductionsfunken gehen. Auch Luft zeigt eine wesentliche Leuchtzunahme in solchem Fall, wenn sie unter 3—4 Atmosphären Druck steht, und verliert dieselbe, sobald man den Druck wieder herabsetzt.

---

9) Ueber Nitroglykose.

Die Nitrirung des Traubenzuckers geht nach C. Lea nicht so leicht vor sich als die der Cellulose (Sill. Amer. Journ. [2] **45**, No. 135, p. 381) und sie gelingt gar nicht mit Salpeter und Schwefelsäure.

Am besten ist es, möglichst starke Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. zu mischen und in das kalte Gemenge den Zucker als Pulver einzurühren. Sobald das Nitroproduct in Form einer weichen Masse sich ausscheidet, entfernt man diese mittelst eines Spatels und knetet sie mit Wasser durch. Die Befreiung von anhängender Säure gelingt so schwer, dass der Vf. es fürs beste hält, das Product in Aetherweingeist zu lösen und in viel Wasser zu giessen.

Nitroglykose ist bald teigig, weich, bald hart krystallinisch und geht leicht aus einem Zustand in den andern über. Man bewahrt sie am besten unter Wasser auf, worin sie gar nicht löslich ist. Sehr leicht löst sie sich in Aether-Weingeist, womit sie einen dicken Syrup giebt. Ihre explosiven Eigenschaften sind unbedeutend. Gut trocken verbrennt sie mit schwachem Aufflackern.

Die Beobachtung Monckhover's, dass die alkoholische Lösung der Nitroglykose an einem warmen Orte sich zersetzt, konnte der Vf. nicht bestätigen.

---

10) Analyse des Cornwallits.

Dieses Mineral, welches nach der einzig vorhandenen Analyse Lerch's aus $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s} + 5\dot{\mathrm{H}}$ besteht, ist neuerdings von A. H. Church mit etwas abweichendem Ergebniss untersucht worden (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 276).

Die Ueberzeugung von der Identität seines Minerals mit dem von Lerch untersuchten, findet der Vf., abgesehen von

dem Fundorte, darin, dass beide als kennzeichnende Begleiter Olivenit führten. Das spec. Gew. war 4,17 (Lerch 4,166). Farbe reich spangrün bis schwärzlich grün. Härte = 4,5. Bruch muschlig. Gestalt traubig und perlartige durchscheinende Kügelchen.

Die Bestimmung des Kupfers geschah mittels Brown's voluminometrischer Methode.

Das Mittel aus 9 Analysen, in denen 3mal die Arsensäure, 1mal die Phosphorsäure und 1mal das Wasser bestimmt wurden, ergab:

		Ber.
Kupferoxyd	59,95	58,33
Arsensäure	30,47	33,75
Phosphorsäure	2,71	—
Wasser	8,23	7,92

entsprechend der Formel

$$\dot{C}u_5\dddot{A}s + 3\dot{H} \text{ oder } \dot{C}u_3\dddot{A}s + 2\dot{C}u\dot{H} + \dot{H}.$$

Er enthält also 1 At. Wasser mehr als der Erinit.

---

11) Kaliumeisencyanür und Chloressigäther.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander versuchte O. Loew, um zu erforschen, ob das Radical Ferrocyan in die organische Verbindung übertragbar sei.

Das Resultat des Versuchs war dieses: aus der alkoholischen Lösung des Aethers, der mit gepulvertem Blutlaugensalz digerirt wurde, schied sich allmählich Chlorkalium nebst etwas blauer Substanz aus. Das Filtrat davon mit Kalilauge gekocht, gab Ammoniak ab und enthielt Malonsäure. Es war der Process also ebenso verlaufen, als wenn man statt des Blutlaugensalzes blos Cyankalium angewendet hätte, d. h. das Ferrocyan nahm an der Reaction keinen Theil.

(Sill. Amer. Journ. No. 135, p. 383.)

XXV.

Methode zur Titrirung des Kupfers.

Von

Alwin Rümpler.

Setzt man zu einem Kupferoxydsalze in Lösung Jodkalium, so bildet sich bekanntlich nicht Kupferjodid, sondern unlösliches Kupferjodür und freies Jod. Es geschieht dies genau in der Weise, dass 2 Aeq. Jodkalium und 2 Aeq. Kupfersalz 1 Aeq. Jod frei machen. Hierauf habe ich eine Titrirmethode für Kupfer gegründet, die sich mir als sehr scharf und leicht ausführbar erwiesen hat. Die nicht zu saure Kupferlösung wird mit einigen Grm. Jodkalium versetzt, so dass sich das frei gewordene Jod vollständig löst. Zu dieser Jodlösung setzt man nun aus einer Bürette unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung derselben, darauf fügt man etwas dünnen Stärkekleister zu und titrirt mit Kupferlösung zurück, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint. Das niedergefallene Kupferjodür ist vollkommen unschädlich. Die (Zehntel) unterschwefligsaure Natronlösung stellt man auf die bekannte Weise dar, so dass 1 C.C. derselben $^1/_{10000}$ des Atomgewichts des Jods (also 0,0127 Grm.) entspricht. Die Zehntel-Kupferlösung stellt man dar, indem man 24,94 Grm. ($^2/_{10}$ des Atomgewichts in Grm.) chemisch reinen, gut krystallisirten Kupfervitriols in 1 Liter Wasser löst und die Lösung dann gegen das unterschwefligsaure Natron, mittelst Jodkalium und Kleister, corrigirt.

Da durch 2 Aeq. Kupferoxydsalz 1 Aeq. Jod frei gemacht wird ($2CuO,SO_3 + 2KJ = Cu_2J + 2KO,SO_3 + J$), so würde das Liter der Kupferlösung $^1/_{10}$ Aeq. Jod frei machen, also 1 C.C. $^1/_{10000}$ Aeq. $= 0,0127$ Grm.; 1 C.C. der Kupferlösung entspricht also genau 1 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung; bei der Rücktitrirung sind also die C.C. des Kupfers nur von denen des Natrons abzuziehen. Hat man nun nach Abzug der C.C. der Kupferlösung n C.C. verbraucht, so entsprechen diese n 0,0127 Grm. Jod, oder n 0,02494 Grm.

Kupfervitriol, oder n 0,00794 Grm. Kupferoxyd, oder n 0,00634 Grm. metallisches Kupfer.

Bei der beschriebenen Methode hat man auf verschiedenes zu achten, wenn dieselbe genau sein soll. Hat man zur Auflösung einer Kupferverbindung chlorhaltige Flüssigkeiten, z. B. Königswasser verwendet, so muss man alles Chlor sorgfältig entfernen, ebenso salpetrige Säure, da diese Jod frei machen würden. Man darf aber dabei auch nicht zu stark abdampfen, damit kein Chlor, welches mit dem Kupfer verbunden ist, fortgeht. Am besten ist es, wenn man das Kupfer als schwefelsaures Salz in Lösung hat. Eisenoxydsalze dürfen ebenfalls nicht mit in Lösung sein, da dieselben wie Kupferoxydsalze mit Jodkalium Jod frei machen. Hat man daher Kupfererze, wie Kupferkies, Kupferschiefer etc. zu untersuchen, so muss man das Eisen vor der Titrirung beseitigen, indem man die Lösung beider Metalle in viel Ammoniak tröpfelt, das Eisenoxyd decantirt oder abfiltrirt und schliesslich das Ammoniak mit Schwefelsäure neutral macht. Auch Silber wird am besten vor der Titrirung als Chlorsilber abfiltrirt. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen, wo es weniger auf die Zeit ankommt, fällt man das Kupfer am besten mit Schwefelwasserstoff, oxydirt das Schwefelkupfer und titrirt dann die reine Kupferlösung.

Die oben beschriebene Zehntel-Kupferlösung kann man auch als Gegenlösung statt der bisher gebräuchlichen Jodlösung bei gewöhnlichen Jodproben mit Vortheil verwenden, da dieselbe sich nicht so leicht wie letztere beim längeren Gebrauche verändert und man für dieselbe ganz gut Quetschhahnbüretten statt der unbequemen Stopf- und Glashahnbüretten benutzen kann.

Ob sich Eisenoxydsalze ebenso titriren lassen wie Kupferoxydsalze habe ich noch nicht untersucht, es ist dies jedoch sehr wahrscheinlich, da selbst stark erhitzte Eisenoxydsalze mit Jodkalium gemischt die Stärke blau färben.

XXVI.

Ueber den krystallisirten Spessartin von Aschaffenburg und über eine dichte Varietät von Pfitsch.

Von

F. v. Kobell.

Unter den Granaten gehören die Thonmangangranaten oder Spessartine zu den selteneren. Die erste Analyse eines solchen aus dem Granit des Spessarts bei Aschaffenburg ist von Klaproth. Er giebt an:

Braunsteinkalk . . .	35,00
Eisenkalk	14,00
Kieselerde	35,00
Alaunerde	14,25
	98,25

Da damals keine Methode kekannt war, die Oxyde des Eisens und Mangans scharf zu scheiden, so habe ich die Analyse wiederholt.

Der Spessartin von Aschaffenburg kam früher zum Theil in zollgrossen Krystallen vor, $\infty O . 2O2$. Die Farbe ist röthlichbraun, das spec. Gew. = 4,17. Vor dem Löthrohr schmilzt er ruhig = 3 zu einem schwarzen glänzenden nichtmagnetischen Glase und ertheilt dem Boraxglase anfangs nur Eisenfarbe, erst bei längerem Blasen und gehörigem Zusatz erhält man ein mangangefärbtes Glas. Vor dem Schmelzen wird er von Salzsäure nur wenig angegriffen; nach dem Schmelzen gelatinirt er. Mit concentrirter Phosphorsäure erhält man keine gefärbte Lösung, auf Zusatz von Salpetersäure aber nimmt sie beim Umrühren eine violette Farbe an. Bei der Analyse wurde die Probe mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die mit Salpetersäure versetzte, salzsaure Lösung eingedampft, nach Abscheidung der Kieselerde mit doppelt kohlensaurem Natron neutralisirt und filtrirt a. Aus dem eingeengten Filtrat wurde das Mangan durch unterchlorigsaures Natron gefällt. Vom Präcipitat a wurden Eisenoxyd und Thonerde wie gewöhnlich durch Kalilauge geschieden.

Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Kalk gefällt; die Lösung enthielt etwas Mangan, welches bestimmt wurde. Das zuerst erhaltene Manganoxyd erwies sich, ebenso untersucht, eisenfrei. Einen kleinen Theil des Eisens als Oxyd angenommen, gab die Analyse:

Kieselerde . . .	38,70	20,63	
Thonerde . . .	18,50	8,66	9,12
Eisenoxyd . . .	1,53	0,46	
Manganoxydul . .	27,40	6,17	9,13
Eisenoxydul . .	13,32	2,96	
	99,45		

Die Formel ist

$$\left.\begin{array}{l}{}^2/_3\dot{M}n_3\\ {}^1/_3\dot{F}e_3\end{array}\right\}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i.$$

Der Ueberschuss an Kieselerde ist wohl von einer kleinen Beimengung von Quarz herrührend.

Zunächst stehen ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Mallet und ein Granat von Broddbo bei Fahlun b nach der Analyse von d'Ohsson.

	a.	b.	
Kieselerde	34,96	39,00	
Thonerde	19,72	14,30	
Eisenoxyd	—	6,00	
Eisenoxydul . . .	17,04	10,05	
Manganoxydul . . .	27,36	27,90	
Kalk	0,20	1,00	Zinnsäure
	99,28	98,25	

Als einen Spessartin habe ich auch ein dichtes Mineral von Pfitsch erkannt, welches ich vor mehreren Jahren mit der Bezeichnung „Granatoid" erhalten habe.

Es kommt in derben Massen von flachmuschligem Bruche vor; die Farbe ist fleischroth ins bräunliche, es ist an den Kanten durchscheinend, schwach wachsglänzend; das spec. Gew. = 4,3.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie der Spessartin von Aschaffenburg, färbt aber das Boraxglas schneller und stärker von Mangan; auf nassem Wege verhält es sich ebenfalls jenem gleich und gelatinirt nach dem Schmelzen. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	37,50	19,99	
Thonerde . . .	18,90	8,84	9,45
Eisenoxyd . . .	2,03	0,61	
Manganoxydul .	34,00	7,66	
Eisenoxydul . .	6,37	1,41	9,64
Kalkerde . . .	2,00	0,57	
	100,80		

Dieser Granat kommt der Normalmischung eines Spessartin = $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}_3\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$ von allen bekannten Mangangranaten am nächsten. Von ähnlicher Mischung sind, ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Rammelsberg und ein Granat aus Nordamerika nach der Analyse von Seybert b.

	a.	b.
Kieselerde . . .	36,16	35,83
Thonerde	19,76	18,06
Eisenoxyd . . .	—	3,67
Eisenoxydul . . .	11,10	11,62
Manganoxydul . .	32,18	30,96
Kalk	0,58	—
Magnesia	0,22	—
	100,00	100,14

XXVII.

Ueber einen Almandin aus Nord-Columbien.

Von

F. v. Kobell.

In der Herzoglich Leuchtenberg'schen Sammlung finden sich schöne lose Krystalle, ∞O, $2O2$, eines Granats von der Mündung des Flusses Stachin in Nord-Columbien, welche meines Wissens bisher nirgends erwähnt wurden.

Diese Krystalle sind von einer tief colombinrothen Farbe, in dünnen Stücken hell blutroth und durchscheinend, ihr spec. Gew. ist 4,1. Vor dem Löthrohr ruhig zu einem graulichen Glase schmelzend, welches kaum merklich auf die Magnetnadel wirkt. Mit Borax erhält man ein nur von Eisen gefärbtes Glas.

Mit Phosphorsäure bis zum Rauchen der Säure einge-

kocht giebt das Pulver eine gelbliche Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salpetersäure unter starker Entwickelung salpetrigsauren Gases eine violettrothe gelatinöse Masse bildet.

Die Analyse wurde wie die vorhergehenden ausgeführt, das Mangan durch unterchlorigsaures Natron und dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	40,6	21,65	
Thonerde	18,5	8,66	9,92
Eisenoxyd . . .	4,2	1,26	
Eisenoxydul . . .	17,1	3,80	
Manganoxydul . .	12,5	2,81	9,73
Magnesia	5,4	2,81	
Kalk	1,1	0,31	
	99,4		

Dieser Granat ist daher ein Mittelglied zwischen Almandin und Spessartin.

XXVIII.

Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien.

Ich habe zu zeigen versucht (dies. Journ. **102**, 155), dass auch organische Materien oxydirende Agentien sein können und namentlich das durch (freies oder gebundenes) Ozon gebläuete Guajak, das Chinon und noch andere organische Substanzen Sauerstoff enthalten, welcher auf eine Anzahl oxydirbarer Körper: Zink, schweflige Säure, Eisenoxydsalze, Brasilin, Hämatoxylin, Pyrogallussäure u. s. w. sich überführen lässt.

Da nun das Vorkommen thätigen Sauerstoffs in organischen Materien eine physiologische Wichtigkeit und namentlich zu der thierischen Respiration nahe Bezüge zu haben scheint, so dürfte die Angabe einiger diesen Gegenstand be-

treffenden Thatsachen für den physiologischen Chemiker nicht ohne Interesse sein.

In einer vor mehreren Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien u. s. w.“, ist auf die beachtenswerthe Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Substanzen verbreitet sind, mit dem Vermögen begabt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und dass überdies viele dieser Materien auch noch die Fähigkeit besitzen, dem unthätigen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu ertheilen, d. h. ihn zu befähigen, mit Körpern sich zu verbinden, gegen welche derselbe in seinem gewöhnlichen Zustande sich unthätig verhält.

Da der gewöhnliche Sauerstoff keine Wirkung auf das in Weingeist gelöste Guajak hervorbringt, der ozonisirte dagegen auch in seinem gebundenen Zustande (wie z. B. in PbO_2, Mn_2O_7 u. s. w.) mit dem Harz eine tiefblaue Verbindung eingeht, so dient die Guajaktinctur als bequemes Mittel, den chemisch erregenden (ozonisirenden) Einfluss unorganischer und organischer Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff augenfällig zu machen.

In der vorhin erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass die frischen Blätter, Stiele und Wurzeln von *Leontodon taraxacum* u. s. w., bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft mit Wasser zusammengestossen, eine die Guajaktinctur sofort tief bläuende Flüssigkeit liefern, zu welchem Versuche am besten die Blätter sich eignen, mit etwa der fünffachen Menge destillirten Wassers einige Minuten lang zusammengestampft. Da die vom Parenchym abfiltrirte lichtgelb gefärbte Flüssigkeit die Guajaktinctur augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen vermag, so zeigt dieses Verhalten allein schon die Anwesenheit merklicher Mengen thätigen Sauerstoffs im Wasser an, auf welche Anwesenheit aber auch noch aus folgenden Thatsachen geschlossen werden kann. Kleine Mengen schwefliger Säure, Eisenvitriollösung, Pyrogallussäure, Brasilin, Hämatoxylin und Anilin heben die Fähigkeit des besagten Wassers, die Guajaktinctur zu bläuen oder irgend eine andere Oxydationswirkung hervorzubringen,

augenblicklich auf, selbstverständlich deshalb, weil die genannten Substanzen ihrer Ozongierigkeit halber der Flüssigkeit den darin enthaltenen beweglichen oder thätigen Sauerstoff sofort entziehen. Es geht dies deutlichst daraus hervor, dass die Versuchsflüssigkeit durch Pyrogallussäure sofort gebräunt, durch Hämatoxylin geröthet und durch Brasilin stark fluorescirend wird, lauter Wirkungen, welche meinen neulichen Mittheilungen gemäss auch durch die Superoxyde des Mangans, Bleis u. s. w., durch Chinon und andere Ozonide hervorgebracht werden.

Wie dies bei der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung und anderen organischen Materien, welche beweglich thätigen Sauerstoff enthalten, der Fall ist, so verschwindet auch der in dem mit Leontodon u. s. w. behandelten Wasser vorhandene thätige Sauerstoff schon im Laufe weniger Stunden von selbst und zwar unter Bräunung der ursprünglich gelblichen Flüssigkeit, so dass letztere dann die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen oder irgend eine andere oxydirende Wirkung hervorzubringen vermag, bei welchem Anlass nicht unbemerkt bleiben darf, dass, alles Uebrige sonst gleich, das Verschwinden dieses Sauerstoffs im unmittelbaren Sonnenlicht ungleich rascher als in der Dunkelheit erfolgt. Bei einem Versuche dieser Art bläute die nur zehn Minuten lang von der Sonne beschienene Flüssigkeit die Harzlösung nicht mehr, während ein im Dunkeln gehaltener Theil der gleichen Flüssigkeit die Tinctur nach drei Stunden noch augenfälligst zu bläuen vermochte. Meinen früheren Mittheilungen gemäss wirkt in gleicher Weise das Sonnenlicht auch auf den in der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung u. s. w. enthaltenen thätigen Sauerstoff ein, wie sich überhaupt sagen lässt, dass durch das Licht die chemische Thätigkeit jenes Grundstoffs gesteigert werde. Noch viel rascher als das Licht hebt die Wärme das oxydirende Vermögen unserer Flüssigkeit auf, wie man daraus abnehmen kann, dass letztere noch nicht ganz bis zum Sieden erhitzt, die Fähigkeit die Guajaktinctur zu bläuen, nicht mehr zeigt. Eben so rasch bringen schon kleine Mengen sämmtlicher alkalischer Oxyde den thätigen Sauerstoff der Flüssigkeit

zum Verschwinden, welches Verhalten sie gleichfalls mit der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung u. s. w. gemein hat und darauf beruht, dass diese kräftigen Basen den vorhandenen beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch auf die mit ihm vergesellschafteten organischen Materien oxydirend einzuwirken.

Nicht unerwähnt will ich die Thatsache lassen, dass das Wasserstoffsuperoxyd wie eine reducirende Substanz zu dem mit Leontodon u. s. w. behandelten Wasser sich verhält, d. h. dessen oxydirendes Vermögen ziemlich rasch zerstört, unter noch sichtlicher Entbindung von O, welche Wirkungsweise wenig auffallen kann, da bekannt ist, dass HO_2 einer Reihe ozonidischer Verbindungen: PbO_2, Mn_2O_7 u. s. w. ihren thätigen Sauerstoff zu entziehen vermag, während es selbst zu Wasser reducirt wird. Wendet man bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von HO_2 an, so lässt sich bald davon selbst mittelst der empfindlichsten Reagentien keine Spur mehr nachweisen. Ich will noch beifügen, dass, wie das Leontodon, so auch noch eine Unzahl verschiedenartigster Pflanzen sich verhalten, unter welchen viele Syngenesisten ganz besonders sich auszeichnen, wie z. B. *Lactuca sativa*, *Senecio vulgaris* u. s. w.*) Es fragt sich nun, woher der thätige Sauerstoff des mit Leontodon u. s. w. behandelten Wassers stamme. Wäre derselbe schon in der Pflanze vorhanden, so müsste die Guajaktinctur, unter welcher man die Blätter, Stiele, Wurzeln u. s. w. des Leontodon zerquetschte, auch sofort sich bläuen, was in Wirklichkeit nicht geschieht, wie man hiervon durch den Versuch leicht sich überzeugen kann. Wird aber die unter der Harzlösung zerstossene Wurzel u. s. w. in Berührung mit atmosphärischer Luft oder reinem Sauerstoffgas gebracht, so bläut sie sich bald, wie bekanntlich diese Färbung auch eintritt beim Benetzen einer Scheibe der frischen Wurzel des Leontodon und vieler anderen Pflanzen mit Guajaktinctur. Der fragliche thätige Sauerstoff kann daher nur aus der atmosphärischen Luft stammen, aus wel-

*) Auch die getrockneten Blätter des Leontodon u. s. w., mit Wasser zusammengestampft, liefern eine die Guajaktinctur tief bläuende Flüssigkeit.

cher ihn das Wasser während des Zerstampfens der Pflanze aufnimmt. Da aber der atmosphärische Sauerstoff im unthätigen Zustande sich befindet und desshalb reines Wasser, wenn es davon auch noch so viel enthielte, die Guajaktinctur nicht zu bläuen vermöchte, so muss der aufgenommene Sauerstoff durch eine im Leontodon u. s. w. enthaltene Materie erst thätig gemacht werden, mit welcher selbst oder einer andern vorhandenen Substanz er zu einem Ozonid sich vergesellschaftet, von dem derselbe erwähntermaassen auf eine Reihe oxydirbarer Körper sich übertragen lässt.

Die organische Materie des Leontodon u. s. w., welche den atmosphärischen Sauerstoff in den thätigen Zustand versetzt, ist höchst wahrscheinlich die gleiche, der die Fähigkeit zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen, von welchem Metalle bekannt ist, dass es neben diesem katalytischen Vermögen auch noch die Fähigkeit besitzt, dem mit ihm in Berührung kommenden gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen, so dass er z. B. die Guajaktinctur zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche durch den ozonisirten Sauerstoff verursacht werden. Und zwar sind es die folgenden Gründe, welche zu einer solchen Vermuthung führen. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, bei Anwesenheit auch verhältnissmässig nur sehr kleiner Mengen von Blausäure diese Wirksamkeit entweder gar nicht mehr oder nur sehr schwach äussern. Blatt, Stiel, Wurzel von Leontodon u. s. w., wenn mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen, fangen sofort an, Sauerstoffgas aus der umgebenden Flüssigkeit zu entbinden, welche Gasentwickelung beim Zerquetschen der genannten Pflanzentheile ziemlich lebhaft wird, was nicht geschieht, wenn das angewendete Superoxyd auch nur winzige Mengen von Blausäure enthält. Ebenso verlieren diese Pflanzentheile ihr katalysirendes Vermögen schon dadurch, dass man sie nur kurze Zeit in Blausäuredampf verweilen lässt. Wird in erwähnter Weise die katalytische Wirksamkeit des Blattes u. s. w. gelähmt, so vermag auch das mit ihm behandelte Wasser die Guajak-

tinctur nicht mehr zu bläuen, noch irgend eine der Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide verursachen. Selbstverständlich tritt die gleiche Wirkungslosigkeit auch ein, wenn das katalytische Vermögen besagter Pflanzentheile durch andere Mittel, z. B. durch deren Erhitzung unter Wasser aufgehoben wird.

Da nun die Fähigkeit des Leontodon u. s. w. in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinctur bläuende Materie (ein Ozonid) zu erzeugen gleichzeitig mit dem katalytischen Vermögen der Pflanze verschwindet, so darf hieraus wohl geschlossen werden, dass die eine dieser Wirksamkeiten die andere bedinge und beide einer und derselben Substanz zukommen.

Um zu zeigen, wie ausserordentlich empfindlich die katalysirende Materie des Leontodon u. s. w. gegen die Blausäure ist, will ich noch bemerken, dass frische Blätter dieser Pflanze, nur einige Secunden lang in Blausäuredampf gehalten, dadurch ihr Vermögen einbüssen, HO_2 zu zerlegen und damit auch die Fähigkeit, mit atmosphärischem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinctur bläuende Flüssigkeit zu erzeugen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass solche Blätter durch Liegenlassen in der freien Luft ihre ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wieder erlangen und damit auch die Fähigkeit, den gewöhnlichen Sauerstoff in den thätigen Zustand zu versetzen, welcher Angabe kaum nöthig ist noch die Bemerkung beizufügen, dass das unter diesen Umständen wieder erlangte katalytische Vermögen auf der Verflüchtigung der in die Blätter eingedrungenen Blausäure beruht.

Wenn nun die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen schon an und für sich merkwürdig genug sind, so dürften dieselben auch noch eine physiologische Bedeutung haben und zwar desshalb, weil sie nach meinem Dafürhalten nahe Bezüge zu der immer noch unvollkommen verstandenen Respiration der Thiere zeigen. Dass bei diesem Vorgange die Blutkörperchen eine maassgebende Rolle spielen und sie vorzugsweise es seien, welche den eingeathmeten atmosphä-

rischen Sauerstoff zur chemischen Wirksamkeit im Organismus anregen, lässt sich wohl nicht mehr bezweifeln; von diesen Blutkörperchen wissen wir aber auch, dass sie in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, welche Wirksamkeit sehr innige Beziehungen derselben zum Sauerstoff, d. h. die Fähigkeit beurkundet, zustandsverändernd auf dieses Element einzuwirken in ähnlicher Weise, wie dies das genannte Metall thut.

Nun habe ich aber schon früher gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen schon durch kleine, ihnen beigemischte Mengen von Blausäure beinahe gänzlich aufgehoben wird, ohne dass desshalb jene zerstört oder irgendwie chemisch verändert würden, und es ist von mir an diese Thatsache die Vermuthung geknüpft worden, dass die Giftigkeit der genannten Säure auf der Aufhebung oder vielmehr Lähmung des Vermögens der Blutkörperchen beruhe, den eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der Luft chemisch zu erregen, was selbstverständlich die Oxydationsvorgänge im Organismus unterbrechen, d. h. den Erstickungstod des Thiers zur Folge haben müsste.

Aus obigen Angaben ist leicht zu ersehen, dass zwischen dem Verhalten der in dem Leontodon und so vielen anderen Pflanzen enthaltenen sowohl katalysirenden als auch sauerstofferregenden Materien und demjenigen der Blutkörperchen eine grosse Aehnlichkeit besteht. Jene Substanzen mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, führen den letztern sofort in den thätigen Zustand über, so dass er nun befähigt ist, auf eine Anzahl unorganischer und organischer Materien oxydirend einzuwirken, gegen welche derselbe in seiner gewöhnlichen Beschaffenheit gleichgiltig sich verhält. Wir dürfen daher das Wasser, welches bei Anwesenheit der Luft in der oben beschriebenen Weise mit Leontodon u. s. w. behandelt worden, dem Blut vergleichen, welchem atmosphärischer Sauerstoff zugeführt wird. Im ersteren Falle tritt der vom Wasser aufgenommene Sauerstoff unverweilt in den thätigen Zustand und fängt derselbe desshalb auch sofort an, auf vorhandene organische Substanzen oxydirend einzu-

wirken, jedoch so, dass diese Oxydation nur allmählich erfolgt und daher eine merkliche Zeit vergeht, bis aller in der Flüssigkeit vorhandene thätige Sauerstoff verbraucht ist.

Es muss daher auch für die Blutkörperchen möglich sein, den durch sie thätig gemachten Sauerstoff einige Zeit als solchen zu enthalten, desshalb denselben bei der Blutbewegung mit sich fortzuführen und da abzugeben, wo im Organismus ein Oxydationsvorgang stattfinden soll, welches Verhalten übrigens die Möglichkeit nicht ausschlösse, dass sie selbst allmählich durch den gleichen Sauerstoff oxydirt, d. h. zerstört würden. Wenn es nun aber zweifellose Thatsache ist, dass kleinste Mengen von Blausäure die sauerstofferregende Wirksamkeit der in dem Leontodon u. s. w. enthaltenen Materien hemmen und desshalb Oxydationswirkungen verhindern, welche bei Abwesenheit jener Säure stattfinden würden, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn letztere in gleicher Weise auch die ähnliche Wirksamkeit der Blutkörperchen lähmt *). Auf die Frage, wie die Blausäure diesen hemmenden Einfluss ausübe, lässt sich für jetzt nur das mit Sicherheit sagen, dass sie diess nicht durch eine chemische Veränderung der genannten organischen Materien bewirke, wie schon daraus erhellt, dass das Leontodon, die Blutkörperchen u. s. w. nach Entfernung der Blausäure ihre frühere Wirksamkeit wieder erlangen. Wie mir scheint, wird man aber obige Frage auf eine positive Weise so lange nicht beantworten können, als uns die nächste Ursache der verschiedenen Zustände des Sauerstoffs unbekannt ist, wie auch die Natur der chemischen Wirksamkeit ein Räthsel bleibt, welche gewisse unorganische und organische Materien zeigen, ohne dabei selbst eine stoffliche Veränderung zu erleiden, wie uns hiervon das Verhalten des Platins zum Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd ein typisches Beispiel liefert.

Es mag sein, dass die bezeichnete Wirksamkeit auf

---

*) Auf die Wirksamkeit des Platins, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, scheint die Blausäure keinen merklich hemmenden Einfluss auszuüben, wie daraus abzunehmen ist, dass Platinmohr in HO_2 eingeführt, das merkliche Mengen von HCy enthält, noch eine sehr lebhafte Sauerstoffgasentwickelung verursacht.

gewissen Bewegungszuständen beruht, in welchen die kleinsten Theile der katalysirenden Materien sich befinden und die sie desshalb auch in anderen Körpern verursachen oder auch Bewegungszustände der letzteren aufheben könnten; allein bis jetzt sind diess blosse Muthmaassungen, auf welche noch keine genügende Theorie sich stützen lässt. Wir können daher vorerst wohl nichts anderes thun, als die durch die besagte eigenthümliche Wirksamkeit verursachten Erscheinungen und deren Beziehungen zu einander möglichst vollständig und genau festzustellen, auf welchem Wege es uns vielleicht späterhin gelingen dürfte, tiefer in diese Geheimnisse einzudringen, deren Enthüllung sicherlich nicht fehlen könnte, einen namhaften Fortschritt der Chemie und Physiologie zu begründen.

Ich darf diese Mittheilung nicht schliessen, ohne auf eine früher von mir veröffentlichte Abhandlung: „Ueber das Vorkommen von Nitriten und Nitraten in der Pflanzenwelt", zurückzukommen, um eine dort gemachte Annahme hier zu berichtigen. Aus der Thatsache, dass verschiedene Theile vieler Pflanzen beim Zusammenstossen mit Wasser eine Flüssigkeit liefern, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, habe ich geglaubt, auf die Anwesenheit von Nitriten in solchen Gewächsen schliessen zu dürfen und in der That kommt auch diesen Salzen die erwähnte Reaction in einem solchen Grade zu, dass auf dieselben der besagte Kleister wohl das empfindlichste Reagens sein dürfte. Seither habe ich jedoch einige damals mir noch unbekannte Thatsachen kennen gelernt, welche mich jetzt an der Richtigkeit meiner damaligen Annahme zweifeln lassen müssen.

Zunächst sei bemerkt, dass das mit Leontodon u. s. w. behandelte Wasser die Guajaktinctur und den angesäuerten Jodkaliumkleister anfänglich gleich tief bläut, dasselbe aber, nachdem es aufgehört hat, die erstere Reaction hervorzubringen, auch nicht mehr den besagten Kleister zu bläuen vermag und überhaupt die Abnahme dieser beiden Wirkungen gleichen Schritt hält. Schon dieses Zusammengehen lässt vermuthen, dass die beiden Reactionen von der gleichen Materie herrühren; zu dem kommt aber noch, dass frische Blätter des

Leontodon u. s. w., nur wenige Secunden lang selbst in schwachen Blausäuredampf gehalten und dann mit Wasser zerstampft, eine Flüssigkeit liefern, die eben so wenig den angesäuerten Kleister als die Guajaktinctur zu bläuen vermag, welche erstere Reaction doch eintreten sollte, falls ein fertiges Nitrit in der Pflanze vorhanden wäre.

Kleine Mengen einer Lösung von Eisenoxydulsalz, Pyrogallussäure, Hämatoxylin, Brasilin u. s. w. berauben erwähntermaassen das frische Leontodonwasser seiner Fähigkeit, die Guajaktinctur zu bläuen; das so behandelte Wasser vermag aber auch nicht mehr den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; welche hemmende Wirkung die genannten Substanzen auf eine Nitritlösung nicht hervorbringen. Wie bereits angegeben, berauben schon kleine Mengen von Alkalien oder kurzes Erhitzen die Versuchsflüssigkeit sofort der Fähigkeit, die Guajaktinctur zu bläuen und auch in diesen Fällen büsst besagte Flüssigkeit das Vermögen ein, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu färben, was bei der Nitrithaltigkeit des Leontodonwassers u. s. w. nicht geschehen könnte. Was jedoch nach meinem Ermessen die Abwesenheit von Nitriten in dem Leontodon und anderen diesem ähnlich sich verhaltenden Pflanzen ausser Zweifel stellt, ist die Thatsache, dass die Blätter des genannten Gewächses u. s. w., unter verdünntem angesäuerten Jodkaliumkleister (also bei ausgeschlossenem atmosphärischen Sauerstoff) zerstampft, den letztern nicht im mindesten bläuen, welche Reaction doch eintreten müsste, wenn auch nur winzige Mengen eines salpetrigsauren Salzes im Leontodon u. s. w. enthalten wären.

Alle die angeführten Thatsachen scheinen mir daher zu der Annahme zu berechtigen, dass die fragliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters durch das gleiche oxydirende Agens verursacht werde, welches die Guajaktinctur bläut, nämlich durch thätigen mit einer organischen Materie vergesellschafteten Sauerstoff*).

---

*) Es verdient hier erwähnt zu werden, dass unter dem Berührungseinfluss des Platinmohrs der gewöhnliche Sauerstoff wohl die Guajaktinctur, nicht aber den säurefreien Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, welche Färbung jedoch bei Anwesenheit verdünnter Schwefel-

In der zuletzt erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass viele Pflanzen erst bei längerem Maceriren mit Wasser dieser Flüssigkeit die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, ohne dass sie aber die Guajaktinctur zu färben vermöchten. Diese Reaction rührt nun wirklich, wie ich diess schon früher bemerkt habe, von Nitriten her, welche unter dem reducirenden Einflusse organischer Materien aus den in solchen Pflanzen enthaltenen Nitraten entstehen, über welche Reduction die nachstehende Mittheilung noch nähere Aufschlüsse geben wird.

II. Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde.

Vor Jahren schon ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass nicht nur die oxydirbaren Metalle: Zink, Kadmium u. s. w., sondern auch viele organische Substanzen die in Wasser gelösten alkalischen und andern Nitrate selbst bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Nitrite überzuführen vermögen. Einige theoretische Gründe liessen mich vermuthen, dass zwischen dem Vermögen organischer Materien, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen und deren Fähigkeit, die salpetersauren — zu salpetrigsauren Salzen zu reduciren, ein Zusammenhang bestehen dürfte und die im Nachstehenden beschriebenen Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche sollten, wie ich glaube, an einem solchen Zusammenhange kaum zweifeln lassen.

Frische Conferven, wie sie so häufig in stehendem Wasser vorkommen, vermögen das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft zu katalysiren und sie sind es auch, welche nach meinen Beobachtungen die in Wasser gelösten alkalischen Nitrate ziemlich rasch in Nitrite umwandeln, wie daraus erhellt, dass Wasser, welches nur geringe Mengen, z. B. Kalknitrat u. s. w. enthält, den angesäuerten Jodkaliumkleister

säure u. s. w. sofort eintritt, so dass also auch in dieser Hinsicht das genannte Metall wie die im Leontodon u. s. w. enthaltene organische Materie sich verhält.

auf das tiefste zu bläuen wie auch die übrigen Nitritreactionen augenfälligst hervorzubringen vermag, nachdem dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden mit einer hinreichenden Menge frischer Conferven zusammengestanden, welche vorher mittelst destillirten Wassers von anhängenden Unreinigkeiten gereinigt worden. Da bei Anwendung chemisch reinen Wassers unter den erwähnten Umständen die Nitritreactionen nicht eintreten, so beweist dies, dass die Pflanze selbst kein salpetersaures Salz enthält und dass das zum Vorschein kommende Nitrit aus dem dem Wasser beigefügten Nitrat entstanden ist.

Es ist in der voranstehenden Mittheilung angegeben, dass die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure das HO_2 katalysirende Vermögen organischer Materien stark schwäche, von welcher Regel auch die Conferven keine Ausnahme machen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass nitrathaltiges Wasser, dem verhältnissmässig nur äusserst wenig Blausäure beigemischt worden, wochenlang mit Conferven zusammenstehen kann, ohne die Fähigkeit zu erlangen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, vorausgesetzt, es werde der Versuch in verschlossenen Gefässen angestellt, d. h. die Verflüchtigung der Blausäure verhindert.

Conferven 10—15 Minuten lang in siedendes Wasser gehalten, katalysiren das Wasserstoffsuperoxyd nur noch schwach, wie sie auch nur sehr langsam reducirend auf die Nitrate einwirken. Nach meinen früheren Versuchen sind in allem Quell-, Fluss- und Seewasser noch nachweisbare, wenn bisweilen auch nur winzige Mengen von Nitraten vorhanden, welche mittelst der von mir zu seiner Zeit angegebenen Methode leicht und rasch sich erkennen lassen. Enthält z. B. Brunnenwasser so viel Nitrat, dass jenes den angesäuerten Jodkaliumkleister tief bläut, nachdem es nur kurze Zeit mit der gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne geschüttelt oder aufgekocht worden, so wird das gleiche Wasser, mit einer gehörigen Menge Conferven nur wenige Stunden in Berührung gesetzt, die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervorbringen. Es lassen sich daher mit Hülfe dieser Pflanzen Spuren eines Nitrats entdecken, wobei jedoch zu beachten ist,

dass man die Conferven nicht zu lange auf das zu prüfende Wasser einwirken lasse, weil dieselben, wie später noch umständlicher bemerkt werden soll, auch die Nitrite ziemlich rasch reduciren unter völliger Zerstörung dieser Salze, in welchem Falle derartiges Wasser trotz seiner ursprünglichen Nitrathaltigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister selbstverständlich nicht mehr bläuen würde.

In meinen Arbeiten über die Veränderungen des normalen Harns des Menschen ist gezeigt worden, dass diese Flüssigkeit, an offener Luft einige Zeit sich selbst überlassen, so nitrithaltig werde, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das tiefste bläuen zu können, und dass die Erzeugung des salpetrigsauren Salzes zusammenfalle mit dem Auftreten eines Pilzes, der sowohl HO_2 zu katalysiren als auch die Nitrate in Nitrite überzuführen vermag, welche beide Wirkungen der besagte Pilz bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure nicht mehr hervorbringt. Hieraus ist abzunehmen, dass es diese katalysirende Pflanze ist, welche das im Harn enthaltene Nitrat zu Nitrit reducirt, und lässt sich die Thatsache begreifen, dass diese Flüssigkeit bei Gegenwart kleiner Mengen von Blausäure nicht nitrithaltig wird, wie lange man sie auch sich selbst überlassen mag. Ich bewahre solchen Harn schon seit sechs Monaten auf, ohne dass derselbe bis jetzt die geringste Veränderung erlitten hätte. Aehnlich unserm Pilze wirken auch die Conferven auf das im Harn enthaltene Nitrat ein, so dass derselbe frisch gelassen, mit den besagten Pflanzen nur wenige Stunden in Berührung zu stehen braucht, um den erwähnten Kleister augenfälligst bläuen zu können, was bei Anwesenheit von nur wenig Blausäure natürlich ebenfalls nicht mehr geschieht.

Von der gewöhnlichen Bierhefe ist bekannt, dass sie das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft katalysirt, welche Wirksamkeit durch die Blausäure stark gelähmt wird. Der Versuch zeigt nun, dass die Hefe gleich den Conferven und dem Harnpilz auf die gelösten Nitrate reducirend einwirkt, so dass z. B. nitrathaltiges Brunnenwasser oder frischer Harn, nur wenige Stunden lang mit Hefe in Berührung gesetzt, deutlichste Nitritreactionen hervorbringt, was durch die An-

wesenheit einer kleinen Mange von Blausäure gleichfalls verhindert wird.

Schwämme und Pilze überhaupt zerlegen nach meinen Beobachtungen HO_2 sehr lebhaft und alle die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen dieser Art verhielten sich zu den Nitraten wie Conferven, die Hefe u. s. w., was mehr als nur wahrscheinlich macht, dass alle Pflanzenmaterien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, auch die salpetersauren in salpetrigsaure Salze umwandeln können.

Unter den thierischen Gebilden zeichnen sich bekanntlich die Blutkörperchen ganz besonders durch das Vermögen aus, HO_2 in Sauerstoff und Wasser umzusetzen, und sie sind es auch wieder, welche auf die Nitrite reducirend einwirken, diess aber bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure ebenfalls nicht mehr thun. Mit anderen thierischen, das besagte Superoxyd zerlegenden Materien habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass sie ähnlich den Blutkörperchen u. s. w. sich verhalten werden. Wie weiter oben im Vorbeigehen bemerkt wurde, üben die Conferven auch auf die gelösten Nitrite einen reducirenden Einfluss aus, wie daraus hervorgeht, dass nitrathaltiges Wasser, durch die Einwirkung der genannten Pflanzen erst nitrithaltig geworden, bei längerer Berührung mit denselben aufhört, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, welche Thatsache nur durch die Annahme einer gänzlichen Zerstörung des anfänglich entstandenen Nitrits sich erklären lässt. Und wie die Conferven verhalten sich auch die Hefe, der Harnpilz, die Blutkörperchen u. s. w., woher gelegentlich bemerkt es kommt, dass Harn, der so nitrithaltig geworden, um den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, nach einiger Zeit diese Reaction nicht mehr hervorbringt.

Wie nun die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure die Ueberführung der Nitrate in Nitrite hemmt, so verhindert die gleiche Säure auch die Zerstörung der letzteren Salze, wie man daraus abnehmen kann, dass Conferven, Hefe, Blutkörperchen u. s. w. auch noch so lange mit Blausäure- und nitrithaltigem Wasser in Berührung gelassen, demselben die

Fähigkeit nicht entziehen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen.

Einige der oben erwähnten Thatsachen veranlassen mich schliesslich noch ein paar Worte über die Beobachtung zu sagen, gemäss welcher manches Trinkwasser ausser Nitraten auch noch so viel Nitrit enthält, dass dasselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister augenfällig zu bläuen vermag. Es hat namentlich Herr Dr. Goppelsröder bei seiner neulichen Untersuchung sämmtlicher Trinkwasser der Stadt Basel gefunden, dass mehrere derselben die erwähnte Nitritreaction zeigen. Woher nun diese Nitrithaltigkeit? Obwohl die salpetrigsauren Salze auch auf synthetischem Wege entstehen können, so bin ich doch der Ansicht, dass die in den besagten Wassern vorkommenden Nitrite durch Reduction von Nitraten gebildet werden. Dass letztere in jedem Wasser in grösserer oder kleinerer Menge sich vorfinden, habe ich bereits erwähnt, und wohl bekannt ist auch, dass an manchen Orten der Boden, durch welchen das Wasser sickert, Conferven und andere Organismen einschliesst. Haben sich nun da oder dort solche Gebilde angehäuft, mit welchen dorthin geflossenes nitrathaltiges Wasser einige Zeit in Berührung zu stehen kommt, so muss dasselbe nitrithaltig werden, wie ja angegebenermaassen eine solche Veränderung des Trinkwassers mittelst Conferven u. s. w. sehr leicht künstlich sich bewerkstelligen lässt. Die Richtigkeit meiner Ansicht über die Entstehungsweise der Nitrite im Trinkwasser vorausgesetzt, so würde aus dem Vorkommen eines solchen Salzes im Trinkwasser der Schluss sich ziehen lassen, dass letzteres mit Organismen dieser oder jener Art einige Zeit in Berührung gestanden habe, und dürfte deshalb diese Nitrithaltigkeit auch noch der Vermuthung Raum geben, dass in solchem Wasser mikroskopische Organismen vorhanden wären. Ich habe nitrathaltiges aber völlig nitritfreies Brunnenwasser mit Conferven, frischen und verfaulten Pilzen nur wenige Minuten lang zusammengerührt und dann durch ein Filtrum gehen lassen. Die durchgelaufene Flüssigkeit vermochte noch in sichtlicher Weise das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und nach mehrtägigem Stehen auch den angesäuerten Kleister deut-

lichst zu bläuen. Hieraus erhellt, dass das filtrirte Wasser immer noch eine die Nitrate reducirende Materie enthalten habe, wie auch die oben erwähnten Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass diese Materie die gleiche gewesen sei, welche dem Wasser eine katalysirende Wirksamkeit ertheilt, zu welcher Vermuthung man um so eher berechtigt sein dürfte, als das besagte Wasser durch kleine Mengen beigefügter Blausäure oder durch Aufkochen die Fähigkeit verliert, HO_2 zu katalysiren oder nitrithaltig zu werden.

Da in neuester Zeit die Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Beschaffenheit des Trinkwassers grösserer Städte gelenkt worden, und man geneigt ist, dieselbe mit dem Gesundheitszustande der Menschen in Verbindung zu bringen, so dürften die in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Thatsachen wohl auch einige Beachtung verdienen. Ich enthalte mich geflissentlichst der Aeusserung irgend einer Meinung über den Einfluss, welchen Wasser von dieser oder jener Beschaffenheit auf die Gesundheit der davon geniessenden Personen ausüben möchte: es ist diess die Sache der Physiologen und Aerzte; doch aber dürfte anzunehmen sein, dass nitrat- oder nitrithaltiges Wasser als solches nicht nachtheilig auf die Gesundheit einwirke schon in Betracht der an und für sich kleinen Mengen dieser Salze, welche selbst in einem daran verhältnissmässig reichen Trinkwasser sich vorfinden. Sollte aber die Nitrithaltigkeit auf Organismen hinweisen, mit welchen solches Wasser in Berührung gekommen, und wäre es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass dieselben, durch dieses Wasser in den Körper eingeführt, hier fermentartig wirken und eigenthümlich chemisch-physiologische Veränderungen in dem mit ihnen in Berührung kommenden organischen Material verursachen, so gewänne das Vorkommen von Nitriten allerdings eine nicht kleine mittelbare Bedeutung. Ein solches Vorkommen könnte möglicher Weise zur Entdeckung einer Krankheitsursache, nämlich zur Auffindung von Organismen führen, welche, wie die Krätzmilbe in der Haut, im Innern des Körpers abnorme Zustände herbeiführen. Bevor jedoch diese Verhältnisse durch zahlreiche und verlässliche Beobachtungen und Versuche zweifellos ermittelt

sind, können die darüber geäusserten Ansichten nicht anders als unsicher und schwankend sein, wesshalb es nöthig ist, über solche Gegenstände sich äusserst behutsam und umsichtig auszusprechen.

III. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensaamen.

Allgemeine Thatsachen haben für die Wissenschaft immer die grosse Bedeutung, dass die Kenntniss derselben zum Verständnisse vieler einzelner Erscheinungen führt, wesshalb auch die nachstehenden Angaben die Beachtung der Pflanzenphysiologen wohl verdienen dürften:

1) Alle Pflanzensaamen enthalten in Wasser lösliche (wenigstens durch das Filtrum gehende) Materien von eiweissartiger Beschaffenheit, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser umsetzen *).

2) Die gleichen Materien vermögen die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie dies auch das fein zertheilte Platin und die Blutkörperchen thun.

3) Die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten wässerigen Auszüge aller Pflanzensaamen nehmen ozonisirten Sauerstoff so auf, dass derselbe darin noch einige Zeit im beweglichen Zustande sich erhält, wesshalb die mit Ozon behandelten Auszüge anfänglich die Guajaktinctur zu bläuen vermögen etc.

4) Den besagten Materien kommt insgesammt das Vermögen zu, schon bei gewöhnlicher Temperatur den gelösten Nitraten Sauerstoff zu entziehen, um sie erst in Nitrite überzuführen und bei längerer Einwirkung auch diese Salze (durch Sauerstoffentziehung) zu zerstören.

5) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure hemmt die Fähigkeit dieser Materien, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen und desoxydirend auf die Nitrate und Nitrite einzuwirken.

---

*) Diesen Materien verdanken die Pflanzensaamen die Eigenschaft, selbst in stark mit Wasser verdünntem Wasserstoffsuperoxyd eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung zu verursachen.

6) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure in den Pflanzensaamen hemmt auch die Keimung derselben.

Was die unter 1 und 2 erwähnten Thatsachen betrifft, so beruhen sie nach meinem Dafürhalten auf Zustandsveränderung, welche die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs unter dem Berührungseinflusse der besagten Pflanzenmaterien erleidet. Nach meinen Erfahrungen kommt nämlich nur dem ozonisirten Sauerstoff (dem gebundenen sowohl als dem freien) die zweifache Eigenschaft zu, mit dem Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umzusetzen und die Guajaktinctur zu bläuen. HO_2 für sich allein bringt nicht die geringste Wirkung auf die besagte Harzlösung hervor, führt man aber in ein Gemisch beider Flüssigkeiten fein zertheiltes (sauerstofffreies) Platin oder Blutkörperchen oder die in Rede stehenden Saamenauszüge ein, so wird erwähntermaassen dasselbe sofort gebläut, aus welcher Färbung erhellt, dass unter dem Berührungseinflusse sowohl des Metalls als der genannten organischen Materien ein Theil des in HO_2 vorhandenen Sauerstoffs eine dem freien oder gebundenen ($PbO + \Theta$ u. s. w.) Ozon gleiche Wirksamkeit erlangt. Da nun der freie und gebundene ozonisirte Sauerstoff mit HO_2 in HO und O sich umsetzt, so wird hieraus begreiflich, wesshalb die Materien, welche die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, immer auch das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermögen.

Selbstverständlich findet diese Zustandsveränderung der einen Sauerstoffhälfte von HO_2 nur da statt, wo letzteres in Berührung mit dem Platin oder den ihm ähnlich wirkenden organischen Materien zu stehen kommt; es wird aber der unter diesen Umständen ozonisirte Sauerstoff mit den ihm zunächst gelegenen Theilchen des noch vorhandenen HO_2 sofort in O und Wasser sich umsetzen. Kommt ein neuer Theil des Superoxyds in Berührung mit Platin oder den erwähnten organischen Substanzen, so wird derselbe natürlich in gleicher Weise katalysirt, was bei gehörig langer Einwirkung die gänzliche Zerstörung des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zur Folge haben muss.

Dieser Auseinandersetzung gemäss wird also in dem

einen der beiden erwähnten Fälle der aus HO_2 stammende ozonisirte Sauerstoff zum Guajak treten, um damit die bekannte blaue Verbindung zu bilden, während derselbe ozonisirte Sauerstoff in dem andern Falle mit einem Theil von HO_2 in Wasser und O sich umsetzt. Vom Platin ist bekannt, dass es auf den freien unthätigen Sauerstoff chemisch erregend einwirkt, woher es kommt, dass derselbe unter dem Einflusse dieses Metalles die Guajaktinctur zu bläuen und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, denen gleich, welche nur der ozonisirte Sauerstoff verursachen kann.

Was nun die Substanzen der Pflanzensaamen betrifft, welche HO_2 zu katalysiren und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, so finden sich unter denselben wohl auch solche, welchen ähnlich dem Platin das Vermögen zukommt, dem gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen. Derartige Materien sind z. B. in den Saamen von *Scorzonera hispanica* und *Cynara scolymus* enthalten, von welchen der letztgenannte ganz besonders sich auszeichnet, wie schon daraus sich abnehmen lässt, dass derselbe mit der 6 bis 8fachen Menge Wasser in Berührung mit der atmosphärischen Luft zusammengestossen, eine Flüssigkeit liefert, welche für sich allein die Guajaktinctur wie auch den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste zu bläuen vermag. Dass der die Harzlösung oder den Kleister bläuende thätige Sauerstoff noch nicht in den besagten Saamen enthalten ist, sondern aus der Luft stammt, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass bei Ausschluss der letzteren die erwähnte Bläuung nicht mehr eintritt.

Die in Berührung mit der atmosphärischen Luft gemachten wässerigen Auszüge der meisten von mir untersuchten Pflanzensaamen, obwohl sie alle HO_2 zu katalysiren und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, färben die Harzlösung entweder gar nicht oder nur sehr schwach, d. h. verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Blutkörperchen, welche zwar HO_2 lebhaft zerlegen und die HO_2-haltige Guajaklösung tief bläuen, ohne aber in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff die Bläuung der Guajaktinctur bewirken zu können.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss auch den das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Materien der meisten Pflanzensaamen die Fähigkeit abzugehen scheint, nach Art des Platins chemisch erregend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einzuwirken, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass es nur Nebenumstände sind, durch welche die Bläuung der Guajaktinctur verhindert und die sauerstofferregende Wirksamkeit besagter Materien verhüllt wird. Unter diesen Nebenumständen verstehe ich das Vorkommen solcher Substanzen in den besagten Saamen, welche den durch die gleichzeitig vorhandenen katalysirenden Materien erregten Sauerstoff begieriger aufnehmend, als dies das Guajak thut, dadurch die Bläuung des Harzes verhindern. Derartige Substanzen sind z. B. die Gerbsäuren, von welchen schon winzige Mengen das mit dem Saamen von Cynara u. s. w. und Luft zusammengestossene Wasser verhindern, die Guajaktinctur oder den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Eine gleich hemmende Wirksamkeit zeigen auch viele Pflanzensaamen, wenn sie mit demjenigen von Cynara u. s. w. und Wasser bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft zusammengestossen werden. Da erwähntermaassen die Blutkörperchen den besprochenen Pflanzenmaterien gleichen und von jenen angenommen werden darf, dass vorzugsweise die es seien, welche den von den Thieren eingeathmeten atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anregen, so dürfte wohl die Annahme zulässig sein, dass auch alle in den verschiedenen Pflanzenformen vorkommenden das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Materien die gleiche Wirkung auf den unthätigen Sauerstoff hervorbringen, ob dieselben in Berührung mit atmosphärischer Luft die Guajaktinctur bläuen oder nicht.

Bekanntlich beruht die Keimung der Pflanzensaamen in chemischer Hinsicht zunächst auf der Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs und der damit verknüpften Kohlensäurebildung, so dass man sagen darf, im ersten Stadium ihrer Entwickelung gleiche die Pflanze einem athmenden Thiere. Es kann aber wohl kaum zweifelhaft sein, dass bei der Keimung der unthätige atmosphärische Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit in ähnlicher Weise angeregt werde, wie dies bei

der Respiration der Thiere geschieht. Wie nun bei dem letzteren Vorgange die Blutkörperchen die Rolle eines Sauerstofferregens spielen, so bei der Keimung der Pflanzensaamen die darin enthaltenen das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden und die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuenden Materien; und wie schon durch kleine Mengen von Blausäure die auf den Sauerstoff sich beziehende Wirksamkeit der Blutkörperchen gehemmt und dadurch der Tod eines Thiers herbeigeführt wird, so verhindert auch die gleiche Säure das Keimen der Pflanzensaamen. In welcher Weise der reducirende Einfluss, welchen die besprochenen organischen Materien auf die gelösten Nitrate und Nitrite ausüben, mit ihrem katalytischen Vermögen zusammenhänge, weiss ich vorerst noch nicht zu sagen: da jedoch die besagte Wirksamkeit ebenfalls auf den Sauerstoff (enthalten in NO_5 und NO_3) sich bezieht und dieselbe durch das gleiche Agens (die Blausäure) gehemmt wird, welches die besagten organischen Materien verhindert, auf das Wasserstoffsuperoxyd oder die HO_2-haltige Guajaktinctur in der oben erwähnten Weise einzuwirken, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass alle diese auf den freien und gebundenen Sauerstoff sich beziehenden Wirksamkeiten auf einer Steigerung der chemischen Thätigkeit dieses Elements beruhen, wenn uns auch einstweilen noch unbekannt bleibt, wie diese Wirkung hervorgebracht wird.

IV. Ueber das empfindlichste Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Wir kennen zwar bereits einige Reagentien auf dieses Superoxyd, deren Empfindlichkeit ausserordentlich gross ist wie z. B. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister in Verbindung mit einer Eisenoxydulsalzlösung, mit dessen Hülfe in reinem Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlichst sich nachweisen lässt; man wird aber aus den nachstehenden Angaben ersehen, dass es zu diesem Behufe noch ein anderes Mittel giebt, dessen Empfindlichkeit diejenige des vorhin bezeichneten Reagens bei Weitem übertrifft.

Es ist schon anderwärts bemerkt worden, dass die wäss-

rigen Auszüge sämmtlicher Pflanzensamen die Eigenschaft haben, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, in welcher Beziehung derjenige der gekeimten Gerste sich ganz besonders auszeichnet, wesshalb die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen in der Kälte bereiteten Malzauszug sich anwenden lässt, um in einer Flüssigkeit noch verschwindend kleine Mengen des genannten Superoxyds zu entdecken.

Tröpfelt man in einige Gramme Wasser, das ein Milliontel HO_2 enthält, so viel Guajaklösung, bis die Flüssigkeit milchig geworden, und fügt man nun derselben Malzauszug zu, so bläut sich das Gemisch ziemlich rasch auf das Augenfälligste; ja Wasser, welches nur ein Zehmilliontel HO_2 enthält, verursacht unter den erwähnten Umständen noch eine sichtliche Bläuung, woraus erhellt, dass es wenig andere Stoffe geben dürfte, von denen durch chemische Mittel noch so kleine Mengen nachgewiesen werden können. Leicht begreift sich daher, dass diese so ausserordentliche Empfindlichkeit des Reagens es möglich macht, die Bildung von HO_2 noch da zu erkennen, wo man dieselbe nicht vermuthen sollte.

Wasserfreier Weingeist scheint in der Dunkelheit gegen den gewöhnlichen Sauerstoff vollkommen gleichgültig sich zu verhalten, wie ich aus der Thatsache zu schliessen geneigt bin, dass solcher Alkohol, nachdem er sechs Monate lang im Dunkeln mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, mittelst meines Reagens geprüft, auch keine Spur von HO_2 enthielt. Zwanzig Gramme dieses Weingeistes in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche in kräftigem Sonnenlichte etwa zehn Minuten lang lebhaft geschüttelt, erwiesen sich schon so HO_2-haltig, dass sie durch Guajaktinctur und Malzauszug deutlichst gebläut wurden, und kaum bedarf es der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Färbung um so tiefer ausfällt, je länger der Weingeist in der angegebenen Weise behandelt worden. Und ebenso versteht es sich von selbst, dass auch unter dem Einfluss des zerstreuten Lichts (obwohl langsamer) diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, woher es kommt, dass Weingeist (auch der wasserhaltige), in lufthaltigen Flaschen einige Zeit im Laboratorium u. s. w. aufbewahrt, durch unser Reagens gebläut wird. Aus

diesen Thatsachen darf daher mit Sicherheit geschlossen werden, dass jeder Weingeist, welcher auch im zerstreuten Lichte nur kurze Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, nicht mehr ganz rein und je nach Umständen mehr oder weniger HO_2-haltig sei.

Wie nach meinen früheren Angaben das mit Wasser stark verdünnte Wasserstoffsuperoxyd selbst bei 100° concentrirt und theilweise unzersetzt überdestillirt werden kann, so auch der HO_2-haltige Weingeist. Alkohol, der im zerstreuten Lichte durch längere Berührung mit atmosphärischer Luft so HO_2-haltig geworden war, dass er zwar durch die Guajaktinctur und den Malzauszug, nicht aber durch das viel weniger empfindliche Reagens der Chromsäure gebläut wurde, unterwarf ich der Destillation, vom Ganzen Neunzehnttheile überziehend. Das Destillat bläute sich noch deutlich, obwohl schwächer als der nicht destillirte Weingeist, während das rückständige Zehntel diese Reaction sehr stark hervorbrachte und durch SO_3-haltige Chromsäurelösung ziemlich tief lasurblau gefärbt wurde, was die durch Destillation bewirkte Concentration des im Weingeist enthaltenen HO_2 ausser Zweifel stellt.

Da den gemachten Angaben gemäss die Guajaktinctur ein eben so bequemes als empfindliches Mittel ist, das in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Alkohol u. s. w. entstandene Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, so muss selbstverständlich die zu diesem Zwecke taugliche Harzlösung mit Weingeist bereitet werden, der völlig frei von HO_2 ist. Um sich von dieser Reinheit zu überzeugen, löse man etwa ein Hundertel Guajak in dem zu prüfenden Weingeist und füge der Tinctur nebst Wasser einigen Malzauszug bei, welcher bei völliger Abwesenheit von HO_2 die Harzlösung ungebläut lassen muss. Da der mit beleuchteter Luft in Berührung stehende Weingeist schon für sich allein, noch rascher aber bei seiner Harzhaltigkeit *) HO_2 erzeugt, so erhellt hieraus die Nothwendigkeit, die Guajak-

*) In einer meiner früheren Mittheilungen ist angegeben, dass die Anwesenheit von Harzen, Camphenölen, Kampfer u. s. w. im Weingeiste die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds namhaft beschleunigen

tinctur im Dunkeln aufzubewahren, wenn sie als zuverlässiges Reagens auf HO_2 dienen soll, und räthlich ist, dieselbe vor ihrer Anwendung immer mit Malzauszug auf eine mögliche Verunreinigung mit diesem Superoxyde zu prüfen. Natürlich lässt sich mit Hülfe des in Rede stehenden Reagens zeigen, dass, wie der Weingeist, so auch der Methylalkohol, der gewöhnliche Aether, das Aceton und noch andere organische Flüssigkeiten mit beleuchtetem Sauerstoff HO_2 erzeugen, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass die beiden erstgenannten Substanzen diess noch viel schneller thun als der Weingeist.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass manche Metalle, gleichzeitig mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, sofort die Bildung von HO_2 veranlassen und in dieser Hinsicht namentlich das Zink sich auszeichne. Wie empfindlich nun unser Reagens auf das in dieser Weise enstandene Superoxyd ist, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bespritzt man auf einen Trichter gebrachte amalgamirte Zinkspähne mit destillirtem Wasser, so wird die ablaufende Flüssigkeit schon so viel HO_2 enthalten, dass sie beim Zufügen von Guajaktinctur und Malzauszug sich deutlichst bläut, und eine gleich reagirende Flüssigkeit wird enthalten, wenn man die besagten Spähne nur einen Augenblick mit Luft und Wasser zusammenschüttelt, wobei man selbst siedendheisses anwenden kann. Um mit Hülfe unseres Reagens in einfachster Weise die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zu zeigen, welche bei der in feuchter Luft erfolgenden Oxydation mancher Metalle stattfindet, beobachte man folgendes Verfahren. Man umwickelt ein amalgamirtes und mit Wasser befeuchtetes Zink- oder Kadmiumstäbchen mit guajakhaltigem und Malzauszug benetztem Papierstreifen, unter welchen Umständen da, wo Metall und Papier sich innig berühren, an letzterem sofort ein blauer Flecken entsteht. Man erhält zwar diese Reaction auch mit den nicht amalgamirten Metallen von vollkommen reiner Oberfläche, da aber auf derselben bald eine, wenn auch nur äusserst dünne Oxydhülle sich bildet, so hören sie bald auf wirksam zu sein, während das

amalgamirte Zink u. s. w. länger rein glänzend bleibt und desshalb am geeignetsten ist, die Bildung von HO_2 zu veranlassen.

Wie sich mit dem fraglichen Reagens winzigste Spuren von HO_2 im Wasser entdecken lassen, so auch äusserst kleine Mengen dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds. Ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen in einem Gefässe aufgehangen, dessen Boden mit tausendfach verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bedeckt ist, färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten deutlichst blau, welche Färbung natürlich von nichts anderem als von HO_2-Dampf herrühren kann. Dass aus siedendem stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd neben den Wasserdämpfen auch einiges HO_2 dampfförmig weggeht, lässt sich auf die gleiche Weise zeigen, und ebenso, dass der Raum einer lufthaltigen Flasche, deren Boden mit angefeuchteten amalgamirten Zinkspähnen bedeckt ist, nach nicht sehr langer Zeit schon Spuren von HO_2-Dampf enthält. Stellt man den Versuch bei 25—30° an, so wird ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen schon nach 12—15 Minuten deutlichst gebläut sein. Zum Gelingen dieses Versuchs ist jedoch durchaus nothwendig, dass die Metallspähne auch nicht den schwächsten Anflug einer Oxydhülle zeigen. Ist das an einer warmen Stelle stehende Versuchsgefäss etwas hoch und verschlossen, so dass die höheren Wandungen desselben mit Wasser sich beschlagen, so kann mit Hülfe unseres Reagens die HO_2-Haltigkeit dieses aus Dampf entstandenen Wassers leicht so nachgewiesen werden, dass man letzteres von einem Stück Filtrirpapier aufsaugen lässt und mit einigen Tropfen Guajaktinctur und Malzauszugs übergiesst.

Schliesslich muss ich noch daran erinnern, dass auch die Blutkörperchen die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen; nach meinen Beobachtungen bringen sie jedoch diese Wirkung merklich langsamer als der Malzauszug hervor, wesshalb allein schon der letztere den Vorzug vor den Blutkörperchen verdient. Hierzu kommt aber noch die lichte Färbung des besagten Auszugs, welche eine dadurch verursachte Bläuung der Gujaktinctur noch sicher erkennen lässt,

die durch die tiefere Färbung der Blutkörperchen entweder undeutlich gemacht oder gänzlich verhüllt würde. Man kann deshalb mit Hülfe des Malzauszugs noch viel kleinere Mengen von HO_2 in einer Flüssigkeit und namentlich im Weingeiste nachweisen, als diejenigen sind, welche sich mittelst der Blutkörperchen erkennen lassen.

V. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff.

Nach meinen Versuchen vermögen bekanntlich die bezeichneten Materien unter dem Einflusse des Lichts mit merklichen Mengen Sauerstoff so sich zu beladen, dass derselbe auf eine Reihe anderer Körper überführbar ist, in welcher Hinsicht das Terpentin- und Wachholderbeeröl ganz besonders sich auszeichnen. Wie ich zu seiner Zeit gezeigt habe, ist dieser bewegliche Sauerstoff nicht an Wasser, sondern an das Terpentinöl u. s. w. gebunden.

Von den Blutkörperchen haben meine Versuche dargethan, dass sie den in Rede stehenden Sauerstoff bestimmen zum Guajak zu treten, wie daraus erhellt, dass die geistige Lösung dieses Harzes mit einer sauerstoffhaltigen Materie der bezeichneten Art vermischt, beim Zufügen von Blutkörperchen sofort sich bläut, ein Verhalten, übereinstimmend mit demjenigen, welches die gleichen Körperchen zum beweglichen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zeigen. Es stand deshalb zu vermuthen, dass auch der Malzauszug die gleiche Wirksamkeit äussern werde, und in wie weit dies der Fall ist, wird man aus den nachstehenden Angaben entnehmen können.

Lässt man einige Tropfen Terpentinöl, das unter dem Einflusse des Lichts längere Zeit in Berührung mit atmosphärischer Luft gestanden, in etwa 4 bis 5 Grm. Guajaktinctur (1 p.C. Harz enthaltend) fallen, so bläut sich beim Zufügen von Malzauszug das Gemisch ziemlich rasch und tief, obwohl nicht so tief wie bei Anwendung von Blutkörperchen, und in ganz ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen

mit beweglichem Sauerstoff beladenen Camphene, wie z. B. das Wachholderöl. Gemäss einer im vorigen Jahre von mir veröffentlichten Arbeit lässt sich von dem mit den Camphenen vergesellschafteten Sauerstoff nur die Hälfte auf gesäuertes Wasser überführen, um damit HO_2 zu bilden, welche Thatsache zeigt, dass die beiden Sauerstoffhälften in verschiedenen Zuständen sich befinden. Zu der gleichen Folgerung führt nun auch das gleichgültige Verhalten des Malzauszugs zu dem in den Camphenen enthaltenen beweglichen Sauerstoffe, welcher sich nicht auf das Wasser übertragen lässt. Terpentinöl, welches 4 p.C. beweglichen Sauerstoff enthielt, wurde so lange mit SO_3-haltigem Wasser geschüttelt, bis in letzterem keine Spur von HO_2 mehr sich entdecken liess, und welches Oel somit noch mit 2 p.C. beweglichem Sauerstoff beladen war, der meinen früheren Mittheilungen gemäss leicht auf die Basis der Eisenoxydulsalze, die schweflige Säure u. s. w. wie auch unter dem Einflusse der Blutkörperchen sofort auf das gelöste Guajak sich überführen lässt. Ein paar Tropfen dieses Oels mit einigen Grammen Guajaktinctur vermischt, bleiben beim Zufügen von Malzauszug völlig ungefärbt, während dagegen die Blutkörperchen unverweilt die tiefste Bläuung verursachen.

Aus den angegebenen Thatsachen geht somit hervor, dass nur derjenige Theil des in dem Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoffs, welcher auf das gesäuerte Wasser übertragbar ist, von dem Malzauszug zur Verbindung mit dem Guajak bestimmt wird, während dagegen die Blutkörperchen die Ueberführung der beiden Sauerstoffhälften auf das Harz zu bewirken vermögen, woher es eben kommt, dass die mit O-haltigem Terpentinöl vermischte Guajaktinctur durch die Blutkörperchen tiefer als durch den Malzauszug gebläut wird. In der oben angeführten Arbeit ist bemerkt, dass unter dem Einflusse des Lichts auch die fetten Oele Sauerstoff aufnehmen, welcher auf andere oxydirbare Materien und mit Beihülfe der Blutkörperchen auch auf das Guajak sich übertragen lasse, wesshalb ich die alkoholische Lösung dieses Harzes in Verbindung mit den besagten Körperchen als höchst empfindliches Reagens auf den in fetten

Oelen enthaltenen beweglichen Sauerstoff empfohlen habe. Zu gleicher Zeit ist angegeben worden, dass solche Oele ihren beweglichen Sauerstoff nicht an gesäuertes Wasser abtreten, wie lange man sie auch mit letzterem schütteln möge. Ich finde nun, dass die mit solchen O-haltigen Oelen vermischte Guajaktinctur durch Malzauszug nicht im mindesten gebläut wird, während die Blutkörperchen in kurzer Zeit die tiefste Bläuung hervorrufen.

Aus voranstehenden Angaben lässt sich daher abnehmen, dass nur derjenige in organischen Materien vorhandene bewegliche Sauerstoff, welcher mit dem Wasser zu HO_2 sich verbinden lässt, durch den Malzauszug auf das Guajakharz überführbar ist, wobei ich noch bemerken will, dass die etwas concentrirten (in der Kälte bereiteten) wässrigen Auszüge aller bis jetzt von mir untersuchten Pflanzensamen, namentlich der Cerealien, wie derjenige des Malzes sich verhalten, jedoch weniger wirksam als der letztere sind.

Wenn nun vorerst auch die in dieser Mittheilung beschriebenen Thatsachen noch vereinzelt dastehen, d. h. die Einsicht in ihren Zusammenhang mit anderweitigen, namentlich chemisch-physiologischen Erscheinungen uns noch mangelt, so scheinen sie mir doch schon deshalb von einer allgemeinen Bedeutung zu sein, weil alles, was sich auf das Verhalten des Sauerstoffs zu organischen Materien bezieht, ein physiologisches Interesse haben muss. So viel ist jedenfalls gewiss, dass die thatsächlichen Ergebnisse, zu welchen die neueren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen geführt haben, völlig unerwartet gewesen sind. Die Thatsache allein schon, dass in der gleichen Materie, wie z. B. im Terpentinöl, der Sauerstoff verschiedene Grade der Beweglichkeit und Thätigkeit zeigt, beurkundet deutlich, dass wir noch weit davon entfernt sind, die Vorgänge genau zu kennen, welche bei der Einwirkung dieses Elements auf organische Materien stattfinden und noch ein weites Feld der Forschung auf diesem Gebiete vor uns ausgebreitet liegt.

VI. Ueber das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Auf eine Anzahl von Thatsachen mich stützend, habe ich schon vor Jahren die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher der chemischen Verbindung unfähig sei und der Oxydation jeder Materie eine Zustandsveränderung (Activirung) dieses Elements vorausgehen müsse. Dem Anscheine nach oxydirt derselbe zwar viele unorganische und organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Falle namentlich die Aldehyde sich befinden, welche bekanntlich in Berührung mit atmosphärischer Luft leicht zu Säuren sich oxydiren; aber gerade diese merkwürdige Gruppe organischer Körper ist ganz besonders dazu geeignet, das ihrer Oxydation vorausgehende Thätigwerden (Ozonisation) des gewöhnlichen Sauerstoffs experimentell nachzuweisen, unter welchen Aldehyden selbst wieder der Valerylwasserstoff es ist, an dem der besagte Vorgang am augenfälligsten beobachtet werden kann. Mein Freund, Herr Städeler, hatte die Güte, mir dieses Aldehyd in reinem Zustande zur Verfügung zu stellen und, obwohl die Menge hiervon nicht gross war, so reichte sie doch vollkommen hin, die in nachstehendem beschriebenen Thatsachen auf das sicherste festzustellen.

Bekanntlich wirkt der gewöhnliche Sauerstoff (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht im geringsten auf die Indigolösung, das Guajak, Jodkalium, Thalliumoxydul und das schwefelsaure Manganoxydul ein, während das Ozon den Indigo zerstört, das Harz bläut, aus dem Haloidsalze Jod abscheidet, das Thalliumoxydul in das braune Oxyd und die Basis des Sulfats in Mangansuperoxyd überführt, wesshalb die mit den genannten Substanzen behafteten und der Einwirkung des Ozons ausgesetzten Papierstreifen gebleicht oder gefärbt werden und daher als bequeme Reagentien auf den thätigen Sauerstoff dienen können.

Solche Streifen, in einem luft- oder sauerstoffhaltigen Fläschchen von etwa 25 C.C. aufgehangen, in welches man einen oder zwei Tropfen des Valerylaldehyds hat fallen

lassen, bleiben in völliger Dunkelheit so gut als unverändert, ganz anders aber, alles Uebrige sonst gleich, verhält sich die Sache im unmittelbaren Sonnenlichte. Ist dasselbe sehr kräftig, so fängt das feuchte guajak- und stärkehaltige Jodkaliumpapier sofort an sich zu bläuen, bald die tiefste Färbung annehmend, wird das ebenfalls feuchte und mässig stark gebläute Indigopapier in wenigen Minuten gebleicht und in kurzer Zeit auch das Thallium- und Manganpapier deutlichst gebräunt sein, wobei kaum nöthig ist, zu bemerken, dass mit diesen Ozonreactionen auch die Bildung von Baldriansäure Hand in Hand geht, wie dies die Röthung des feuchten Lakmuspapiers beurkundet.

Hat man das flüssige Aldehyd in der Dunkelheit auf längere Zeit mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, so lässt es doch die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister völlig ungefärbt, findet aber das Schütteln in unmittelbarem Sonnenlichte statt, so erlangt dasselbe rasch die Fähigkeit, die beiden genannten Reagentien augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, was beweist, dass das so behandelte Aldehyd thätigen und noch übertragbaren Sauerstoff enthält. Nach kurzem Stehen in der Dunkelheit bringt jedoch die Flüssigkeit diese oxydirenden Wirkungen nicht mehr hervor, zum Beweise, dass der besagte Sauerstoff eine festere Verbindung eingegangen, d. h. zur Bildung von Baldriansäure gedient hat, wie in der That nun auch das Aldehyd sauer reagirt.

Aus diesen Angaben erhellt, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Aldehyds und des Sonnenlichts der gewöhnliche Sauerstoff rasch in den thätigen Zustand versetzt wird, so dass derselbe nicht nur auf das Valeral, sondern auch noch auf andere ihm dargebotene Materien wie der ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Und da das unter Lichteinfluss mit gewöhnlichem Sauerstoff geschüttelte flüssige Aldehyd anfänglich noch die Wirkungen des Ozons auf das Guajak u. s. w. hervorbringt, so lässt sich hieraus abnehmen, dass der Sauerstoff nach seiner Activirung nicht sofort mit dem Valeral zu Baldriansäure sich verbindet, sondern anfänglich mit demselben nur locker sich vergesellschaftet, um jedoch bald,

auch bei Abwesenheit von Licht, in einen festen gebundenen Zustand zu treten, d. h. mit dem Aldehyd die Valerylsäure zu bilden.

Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlussscene eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonnten Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die Activirung dieses Elements statt, dann die lockere Vergesellschaftung des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schliesslich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und das Aldehyd so zu sagen Knall und Fall miteinander zu der genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass die Kenntniss der angedeuteten Vorgänge zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen.

In einer schon vor Jahren von mir über das Bittermandelöl veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, dass der gewöhnliche Sauerstoff, bevor er dasselbe zu Benzoësäure oxydirt, unter dem Einflusse des Sonnenlichts in den thätigen Zustand trete, wie aus der Thatsache erhellt, dass das besagte Oel nur kurze Zeit mit besonnter Luft geschüttelt die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen wie auch noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche das Ozon verursacht. Und ebenso

haben meine in neuester Zeit mit dem Acetylwasserstoff angestellten Versuche zu Ergebnissen geführt, vollkommen übereinstimmend mit denjenigen, welche mit dem Valerylwasserstoff erhalten wurden. Die oben genannten Reagenspapiere in einem Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und Aldehyddampf aufgefangen, verändern sich in der Dunkelheit nicht, zeigen jedoch im unmittelbaren Sonnenlichte ziemlich rasch die unter den gleichen Umständen mit dem Valeral erhaltenen Reactionen: es wird das Indigopapier gebleicht, das guajak- oder jodkaliumstärkehaltige gebläut, das manganhaltige gebräunt u. s. w. Auch erlangt das flüssige Acetylaldehyd durch kurzes Schütteln mit besonnter Luft die Eigenschaft, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister auf das tiefste zu bläuen, um dieselbe im Dunkeln nach kurzer Zeit wieder zu verlieren. Und wenn nun obigen Angaben gemäss die drei Aldehyde: der Acetyl-, Valeryl- und der Benzoylwasserstoff unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Sonnenlichts den gewöhnlichen Sauerstoff in den thätigen Zustand versetzen, so ist kaum daran zu zweifeln, dass auch die übrigen Aldehyde in ähnlicher Weise sich verhalten werden.

Da die Oxydation der Körper sicherlich der wichtigste aller chemischen Vorgänge ist und deshalb eine möglichst genaue Kenntniss der Umstände und Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, eine nicht geringe theoretische Bedeutung hat, so dürfte es belehrend sein, beim Vortrage der Chemie am schicklichen Orte das typische Verhalten des Valerylaldehyds zum beleuchteten gewöhnlichen Sauerstoff durch einen eben so einfachen als lehrreichen Versuch den Zuhörern anschaulich zu machen. Zu diesem Behufe bringe man in eine halblitergrosse sauerstoff- oder lufthaltige Flasche etwa zehn Tropfen des genannten Aldehyds, hänge darin die obengenannten Reagenspapiere auf und lasse auf das Versuchsgefäss kräftiges Sonnenlicht fallen, unter welchen Umständen die oxydirenden Wirkungen des thätig gewordenen Sauerstoffs rasch und in augenfälligster Weise hervorgebracht werden. Der Vergleichung halber führe man dieselben Reagenspapiere in stark (durch Phosphor u. s. w.) ozonisirte Luft

ein, wodurch dieselben gerade so wie durch das besonnte Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und dem Aldehyddampf verändert werden.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch noch andere organische Materien in ihrem Verhalten zum beleuchteten Sauerstoff den Aldehyden gleichen; und dass dies mit manchen ätherischen Oelen der Fall sei, haben meine früheren Versuche dargethan. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass Vorgänge, ähnlich den oben bezeichneten, auch bei der Verwesung organischer Materien, beim Bleichen vegetabilischer Pigmente u. s. w. stattfinden und bei derartigen Oxydationen das Licht eine wichtige Rolle spielt.

VII. Ueber das Verhalten einiger organischer Materien zum Ozon.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt und seither auch durch die Versuche anderer Chemiker bestätigt worden, dass die meisten organischen Materien durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und manche derselben, wie z. B. die Gerbsäure, Pyrogallussäure, das Hämatoxylin, Anilin u. s. w. sogar vollständig verbrannt werden. Auch habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht und in der voranstehenden Mittheilung dargethan, dass manche organische Substanzen thätigen Sauerstoff als solchen enthalten können, welche Thatsache mich vermuthen liess, dass ein solches Verhalten eher Regel als Ausnahme sei, d. h. der aufgenommene thätige Sauerstoff, bevor er wirkliche Oxydationswirkungen auf eine organische Materie hervorbringt, mit derselben je nach ihrer Natur kürzere oder längere Zeit als solcher vergesellschaftet sein und in diesem Zustand auf andere oxydirbare Substanzen übergeführt werden könne.

Da alle Pflanzensaamen albuminose Materien enthalten, gleich dem Platin und den Blutkörperchen mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, Materien also, die eigenthümliche Beziehungen zum Sauerstoffe zeigen, so bestimmte mich dieser Umstand, mit den wässerigen Auszügen einer

Anzahl von Pflanzensaamen einige Versuche über das Verhalten derselben zum ozonisirten Sauerstoff anzustellen, deren Ergebnisse einiges Interesse darbieten und bei welchem Anlass ich bemerken will, dass die besagten Auszüge aus den zerstampften Saamen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden, wozu sich wieder am besten die Cerealien und vor allen die gekeimte Gerste (geschrotetes Malz) eignen.

Was den bei meinen Versuchen angewendeten thätigen Sauerstoff betrifft, so wurde mit Hülfe des Phosphor in bekannter Weise die atmosphärische Luft einer 6 Liter grossen Flasche so stark ozonisirt, dass ein in dieselbe eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau wurde oder ein mit Thalliumoxydullösung getränkter Papierstreifen in wenigen Secunden sich deutlich bräunte, wobei es sich von selbst versteht, dass die so ozonisirte Luft gewaschen war, bevor man sie mit den wässerigen Saamenauszügen in Berührung setzte.

20—30 Grm. etwas concentrirten Malzauszugs nur wenige Minuten lang mit der ozonisirten Luft zusammengeschüttelt liefern eine Flüssigkeit, welche für sich allein die Guajaktinctur sofort augenfälligst bläut, in welcher Weise sich auch die Auszüge anderer Saamen verhalten, was beweist, dass sie thätigen Sauerstoff enthalten. Da bei gewöhnlicher Temperatur diese Flüssigkeiten die Harzlösung selbst nach mehrstündigem Stehen noch deutlich, obgleich schwächer als anfänglich, bläuen, so erhellt auch hieraus wieder, dass der ozonisirte Sauerstoff als solcher eine merklich lange Zeit mit organischen Materien vergesellschaftet sein kann, eine Thatsache, die nach meinem Ermessen nicht ohne physiologische Bedeutung ist. Kaum bedarf es noch der ausdrücklichen Bemerkung, dass die besprochenen Auszüge ihr Vermögen, die Guajactinctur zu bläuen, allmählich von selbst verlieren, wie dies in der Regel mit allen im flüssigen Zustande befindlichen organischen Materien der Fall ist, welche ozonisirten Sauerstoff enthalten, und eben so versteht es sich von selbst, dass ozongierige Substanzen, wie z. B. die Gerbsäuren u. s. w. die gleiche Wirkung augenblicklich hervorbringen. Schliesslich erwähne ich noch, dass die wässerigen Lösungen des Ei-

weisses, Caseïns und Leims beim Schütteln mit ozonisirter Luft ebenfalls thätigen Sauerstoff aufnehmen, welcher jedoch nur unter der Mitwirkung des gewöhnlichen Malzauszugs auf die Guajaktinctur sich überführen lässt, wie aus der unter diesen Umständen eintretenden Bläuung dieser Harzlösung erhellt.

VII. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers.

Vor vielen Jahren schon ermittelte ich die Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers eine Materie zum Vorschein kommt, welche den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche der thätige Sauerstoff verursacht, weshalb ich glaubte hieraus schliessen zu dürfen, dass, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers Ozon auftrete. Später fand ich, dass die letztere der langsamen Verbrennung des Phosphors auch darin gleiche, dass dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nachstehende Angaben über die Ergebnisse einiger neueren Versuche werden meine früheren, den gleichen Gegenstand betreffenden Mittheilungen in etwas vervollständigen.

Lässt man einige Tropfen reinen Aethers in einen halblitergrossen Kolben fallen und führt man nach deren Verdampfung eine mässig stark erhitzte Spirale von etwas dickem Platindraht in das Gefäss ein, um dadurch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes anzufachen, so wird schon nach wenigen Secunden so viel einer ozonhaltigen Materie und von Wasserstoffsuperoxyd sich gebildet haben, dass beide mit Hülfe geeigneter Reagentien augenfälligst sich nachweisen lassen. Zu diesem Behufe hat man nach erfolgter Verbrennung des Aethers den Inhalt des Kolbens mit einigen Grammen Wasser zu schütteln und die erhaltene Flüssigkeit zu halbiren. Fügt man zu der einen Hälfte Jodkaliumkleister, so wird derselbe sofort auf das Tiefste gebläut, welche Reaction durch die ozonhaltige Materie und nicht durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd verursacht wird,

das bekanntlich in sehr verdünntem Zustande für sich allein diese Bläuung entweder gar nicht oder nur höchst langsam hervorbringt. Weiter unten werden noch einige andere Thatsachen angeführt werden, welche nach meinem Dafürhalten das Vorhandensein ozonisirten Sauerstoffs ausser Zweifel stellen. Schüttelt man die andere Hälfte der Versuchsflüssigkeit mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösung zusammen, so erscheint der obenauf schwimmende Aether lasurblau, was die Anwesenheit von HO_2 in der besagten Flüssigkeit auf das Zweifelloseste beurkundet.

Da nach meinen Erfahrungen das Cyanin ein äusserst empfindliches Reagens auf den freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff ist, durch welchen dieser merkwürdige Farbstoff bekanntlich rasch entbläut wird, während gegen denselben das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig sich verhält, so benutzte ich die alkoholische Lösung des Cyanins, um damit die Anwesenheit des Ozons in dem Wasser nachzuweisen, von welchem ich das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers hatte reichlich aufnehmen lassen.

Bekanntlich entsteht bei dieser Verbrennung einige Ameisen- und Essigsäure, weshalb die Versuchsflüssigkeit das Lakmuspapier merklich stark röthet, und da nach meinen Versuchen alle freien Säuren die Cyaninlösung entbläuen, so neutralisirte ich die besagte Flüssigkeit mittelst Natron auf das Genaueste, ehe ihr Verhalten zum Farbstoff geprüft wurde. Trotz ihrer vollkommenen Neutralität besass sie doch immer noch das Vermögen, für sich allein eine merkliche Menge von Cyaninlösung zu entbläuen und damit eine farblose Flüssigkeit zu bilden, welche durch ozongierige Substanzen (AsO_3,HS, Pyrogallussäure u. s. w.) wieder merklich stark sich bläuen liess und auch anderweitig ganz so sich verhielt, wie das durch Ozon entbläute Cyanin. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die voranstehenden Angaben nur von der frisch bereiteten Versuchsflüssigkeit gelten; denn ist dieselbe nur wenige Stunden alt geworden, so vermag sie für sich allein weder die Cyaninlösung zu entfärben, noch den Jodkaliumkleister zu bläuen. Sie bringt jedoch

unter der Mitwirkung kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung beide Reactionen hervor, wie dieselbe auch mit Beihülfe der Blutkörperchen oder des Malzauszugs die Guajaktinctur bläut, Wirkungen, welche von dem in der Versuchsflüssigkeit noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd herrühren. Aus den erwähnten Thatsachen scheint mir mit Gewissheit hervorzugehen, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers ausser Ameisen- und Essigsäure, Aldehyd und Wasserstoffsuperoxyd auch noch eine unbeständige ozonhaltige Materie gebildet wurde. Noch will ich beifügen, dass die frische Versuchsflüssigkeit in der Siedhitze ihren Ozongehalt beinahe augenblicklich verliert, nicht aber denjenigen an HO_2, wie sich dies aus meinen früheren Angaben über die verhältnissmässig grosse Beständigkeit dieses mit Wasser stark verdünnten Superoxydes leicht begreifen lässt.

Ehe ich meine Vermuthung über die Ursache des erwähnten Verschwindens des Ozons äussere, dürfte es am Orte sein, an meine früheren Mittheilungen zu erinnern, nach welchen beim Zusammentreffen des ölbildenden Gases mit ozonisirtem Sauerstoff eine ozonhaltige Materie entsteht, derjenigen ganz ähnlich, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommt. Lässt man zu möglichst stark ozonisirter Luft so viel ölbildendes Gas treten, bis ein in das Versuchsgefäss eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers nicht mehr sofort gebläut wird, so ist der so charakteristische Ozongeruch nicht mehr wahrnehmbar und an dessen Stelle ein widrig stechender getreten ganz ähnlich demjenigen, welcher bei der langsamen Verbrennung des Aethers auftritt. Gleichzeitig erfüllt sich das Gefäss mit einem bläulich weissen Qualm, welcher von zugegossenem Wasser ziemlich rasch aufgenommen wird. Fasste bei meinen Versuchen das ozonhaltige Gefäss 25 Liter und liess man den besagten Qualm von 50 Grm. Wasser aufnehmen, so wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche anfänglich nicht im mindesten sauer reagirte, einen beissenden Geruch und Geschmack hatte, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläute und was ich ganz besonders hervorheben will, eine verhältnissmässig grosse Menge von Cyaninlösung entbläute,

damit eine Flüssigkeit bildend, welche durch ozongierige Materien wieder gebläut wurde und auch in jeder andern Beziehung ganz so sich verhielt, wie die durch freies Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. entfärbte Cyaninlösung. Und ich füge noch bei, dass die in Rede stehende Flüssigkeit dem ozonhaltigen Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers auch noch darin gleicht, dass sie ihre oxydirende Wirksamkeit bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und in der Siedhitze beinahe augenblicklich verliert.

Wenn es nun die angeführten Thatsachen wahrscheinlich machen, dass beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem Elayl dieselbe Materie entsteht, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers erzeugt wird, so fragt es sich, mit welcher Substanz darin der thätige Sauerstoff vergesellschaftet sei. Für die Beantwortung dieser Frage scheint die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache einen Anhaltspunkt zu gewähren, dass sowohl das Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen, als auch dasjenige, welches die aus Aethylen und Ozon gebildete Materie enthält, im frisch bereiteten Zustande mit Jodkalium Aethylenjodür ($C_4H_4J_2$) unter Ausscheidung von einigem Jod erzeugt, welche Thatsache der Vermuthung Raum giebt, dass die beiden fraglichen ozonhaltigen Materien aus ölbildendem Gas und ozonisirtem Sauerstoff zusammengesetzt seien. Die Annahme von Verbindungen, in welchen leicht oxydirbare Materien mit thätigem Sauerstoff als solchem (auf einige Zeit wenigstens) vergesellschaftet sind, kann nicht mehr auffallen, seit wir eine Anzahl derartiger Verbindungen kennen, wie z. B. diejenigen des Guajaks, des Cyanins, mehrere Aldehyde und viele in verschiedenen Pflanzen (z. B. in den Blättern u. s. w. von *Leontodon taraxacum*, *Lactuca* etc.) enthaltenen Materien mit solchem Sauerstoff. Ebenso ist von den Camphenen, vielen anderen ätherischen und fetten Oelen bekannt, dass sie mit Sauerstoff verbunden sein können, welcher in einem noch übertragbaren Zustande sich befindet.

Da man den Aether seinen Elementen nach auch als $C_4H_4 + HO$ betrachten könnte, so lässt es sich wohl denken,

dass unter dem Einflusse der Wärme der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt würde, zum Theil auf C_4H_4 sich zu werfen, um Aethylenozonid zu bilden, zum Theil auf HO, um Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, wie ja auch bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler Metalle und organischer Materien der vorhandene gewöhnliche Sauerstoff chemisch erregt wird und zwischen diesen oxydirbaren Substanzen und dem Wasser sich theilt.

So weit meine bisherigen Erfahrungen gehen, giebt es kein organisches Ozonid, welches im gelösten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit unverändert bliebe. Das ozonisirte Guajak und Cyanin z. B. fangen unmittelbar nach ihrer Bildung an, sich chemisch zu verändern und zwar alles Uebrige sonst gleich, im Lichte rascher als in der Dunkelheit, wobei der ursprünglich in der Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff verschwindet. Schon längst ist bekannt, dass die durch oxydirende Agentien gebläute Guajaktinctur von selbst sich entfärbt, nach meinen Beobachtungen ungleich schneller im Sonnenlicht als in der Dunkelheit. Bei wiederholter Färbung und Entfärbung der gleichen Harzlösung verliert dieselbe die Fähigkeit, durch thätigen Sauerstoff sich bläuen zu lassen, was beweist, dass dadurch der chemische Bestand des Harzes verändert wird, indem der mit dem Harz anfänglich nur locker vergesellschaftete Sauerstoff innigere Verbindungen eingeht, d. h. wirkliche Oxydationswirkungen hervorbringt. In ähnlicher Weise verhält sich auch die durch Ozon entbläute Cyaninlösung, aus welcher anfänglich der Farbstoff durch ozongierige Substanzen noch unverändert sich abtrennen lässt, die aber bald diese Eigenschaft verliert und zwar im Sonnenlicht ebenfalls rascher als in der Dunkelheit. So umgeändert lässt sich durch kein Mittel mehr Cyanin aus der Lösung abscheiden, wie dieselbe auch keine Oxydationswirkung mehr hervorzubringen vermag, zum Beweis, dass beides, Farbstoff und übertragbarer Sauerstoff, verschwunden sind. Hieraus erhellt somit, dass das ozonhaltige Guajak und Cyanin sehr unbeständige Verbindungen sind und unmittelbar nach ihrer Bildung, je nach Temperatur und Lichtstärke rascher oder langsamer, in anderartige Materien sich

umsetzen. Was nun die wässrige Lösung der bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem ölbildenden Gas betrifft, so zeigt sie eine Veränderlichkeit, völlig ähnlich dem gelösten ozonisirten Guajak oder Cyanin. Es ist bereits angegeben, dass die wässrige Lösung des Erzeugnisses der Einwirkung des Ozons auf C_4H_4 anfänglich keine Spur von Säure enthält; lässt man aber diese von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit sich selbst über, so zeigt sie bald eine saure Reaction, die ihr Maximum erreicht hat, sobald sie keinen thätigen Sauerstoff mehr enthält, d. h. aufhört, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Was die Natur dieser Säure betrifft, so ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie Ameisensäure sei. Wurde eine grössere Menge der besagten schwach sauer gewordenen Flüssigkeit erst mit Natron neutralisirt und dann bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so schied letzterer beim Erwärmen mit einiger Silberlösung metallisches Silber aus, wie auch der gleiche Rückstand, mit einiger Schwefelsäure zusammengebracht und erwärmt, eine saure Materie entband, welche die so charakteristischen Eigenschaften der Ameisensäure zeigte. Liess ich das sauer reagirende und durch Natron neutralisirte Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen hatte und den Jodkaliumkleister für sich allein noch tief zu bläuen vermochte, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft so lange sich selbst über, bis es die letzterwähnte Reaction nicht mehr hervorbringen konnte, so vermochte es wieder das Lakmuspapier deutlich zu röthen, zum Beweise, dass sich unter diesen Umständen eine Säure gebildet. Da schon bei der langsamen Verbrennung des Aethers einige Ameisen- und Essigsäure sich erzeugt, so lässt sich in dem vorliegenden Falle nicht so leicht wie in dem vorigen entscheiden, welcher von beiden Säuren das Wiedersauerwerden der in Rede stehenden Flüssigkeit zuzuschreiben sei. Da sich aber kaum daran zweifeln lässt, das im erstern Falle das Auftreten von Ameisensäure eine Folge der freiwilligen Umsetzung des Aethylenozonids sei und nach obigen Angaben

es so gut als gewiss ist, dass dieses Ozonid auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehe, so wird hieraus höchst wahrscheinlich, dass auch die im zweiten Falle sich bildende Säure Ameisensäure sei. So lange wir das Verhältniss nicht kennen, nach welchem der ozonisirte Sauerstoff mit dem ölbildenden Gas zusammentritt, welches aus mancherlei Gründen, namentlich der so grossen Veränderlichkeit dieser Verbindung halber, nicht leicht zu ermitteln sein dürfte, können wir auch nicht einmal vermuthungsweise sagen, welche Materie ausser der Ameisensäure aus der Umsetzung des in Wasser gelösten Aethylenozonids hervorgehen könnte.

In Betracht der Verwickeltheit der chemischen Vorgänge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinden, und der so verschiedenartigen dabei zum Vorschein kommenden Verbindungen, von welchen die eine erwähntermaassen unter den Händen sich verändert, scheint mir eine genügende Erklärung dieses Vorgangs mit allen denselben begleitenden Umständen eine der schwierigsten Aufgaben zu sein, welche die Chemie noch zu lösen hat. Um zu diesem Ziele zu gelangen, verdient daher jede Thatsache, welche möglicher Weise auf diesen Gegenstand sich beziehen könnte, die Beachtung des Chemikers, weshalb ich schliesslich noch auf eine Materie aufmerksam machen will, welche sowohl bei der langsamen Verbrennung des Aethers als auch beim Zusammentreffen des Ozons mit dem Aethylen zum Vorschein kommt, und über deren chemische Natur wir bis jetzt noch nichts Sicheres zu sagen wissen. Es ist diejenige Materie, welche so äusserst unangenehm stechend riecht und die Augen treffend, dieselben zum Thränenerguss reizt. Man hat bekanntlich diesen Geruch einer eigenthümlichen Säure, der sogenannten Lampensäure, zugeschrieben, aber Alles, was darüber Daniell und andere angegeben haben, ist ungenügend. Zwar weiss auch ich nicht zu sagen, was die fragliche Materie sei, doch dürften die nachstehenden Angaben darüber beachtenswerth sein.

Wasser, reichlichst mit den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers beladen und so lange sich selbst überlassen, bis es für sich allein den Jodkaliumkleister nicht

mehr zu bläuen vermochte, wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und bis zur Trockniss abgedampft. Während der ganzen Dauer dieser Operation zeigten die weggehenden Wasserdämpfe den stechenden Geruch; erhitzte man aber den salzigen Rückstand nur kurze Zeit nahe bis zu seinem Zersetzungspunkt, so liess sich von dem besagten Geruche nichts mehr bemerken, auch dann nicht, wenn man die wässrige Lösung des besagten Rückstandes bis zum Sieden erhitzte. Das so beschaffene Salz mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liess eine Flüssigkeit überdestilliren, welche den Geruch der Ameisensäure wie auch die reducirenden Eigenschaften derselben zeigte. Bei der Destillation der gleichen neutralisirten Flüssigkeit geht Wasser über, welches nicht sauer reagirt, aber den erwähnten beissenden Geruch und Geschmack zeigt, wie auch die Eigenschaft besitzt, die wässrige Jodstärke zu entbläuen *) und damit erhitzte Silberlösung zu bräunen.

Alle die angeführten Thatsachen lassen daher schliessen, dass die bei der langsamen Verbrennung des Aethers u. s. w. erzeugte stechend riechende Materie eine oxydirbare Substanz sei, welche möglicher Weise ein Umsetzungserzeugniss des Aethylenozonids sein könnte. Da bei der langsamen Verbrennung des Aethers verhältnissmässig nur äusserst kleine Mengen der riechenden Materie gebildet werden, so wären natürlich grössere Quantitäten der Erzeugnisse der besagten Verbrennung erforderlich, um die fragliche Substanz daraus in einer zur chemischen Analyse hinreichenden Menge darzustellen. Wie ich glaube, würde es der Mühe eines Chemikers werth sein, die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers zum Gegenstand einer umfassenden Arbeit zu machen.

*) Hiermit hängt ohne Zweifel die Thatsache zusammen, dass das mit den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers beladene und längere Zeit sich selbst überlassene Wasser, welches immer noch einiges Wasserstoffsuperoxyd enthält, unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung anfänglich zwar tief gebläut wird, aber rasch wieder von selbst sich entfärbt. Es wird diese Entbläuung durch die in dem besagten Wasser enthaltene riechende und jodbindende Materie bewerkstelligt.

IX. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure.

Da einer frühern Angabe gemäss der ozonisirte Sauerstoff mit dem ölbildenden Gas Ameisensäure zu erzeugen vermag, und bekanntlich unter der Mitwirkung gelöster Eisenoxydulsalze die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs eine ozonartige Wirksamkeit zeigt, so musste ich es für möglich halten, dass mit Beihülfe der genannten Salze aus HO_2 und C_4H_4 ebenfalls die besagte Säure gebildet werden könnte. Zunächst überzeugte ich mich, dass die beiden letzteren Substanzen für sich allein vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten und in dem Wasserstoffsuperoxyd deshalb keine Spur einer Säure sich nachweisen liess, wie lange es auch mit dem Gas geschüttelt werden mochte. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes. Giesst man in eine mit C_4H_4 gefüllte Flasche erst HO_2, dann ein wenig Eisenvitriollösung, und schüttelt man sofort den Inhalt des Gefässes lebhaft zusammen, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes, welches selbstverständlich auf Kosten eines Theils des vorhandenen HO_2 erzeugt wird. Man untersucht nun nach kurzem Schütteln, ob die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung bläue, in welchem Falle noch unzersetztes Superoxyd vorhanden ist. Es wird deshalb zu der Versuchsflüssigkeit unter Schütteln abermals eine kleine Menge der erwähnten Eisenlösung gefügt, und hat man sich in der vorhin angegebenen Weise überzeugt, dass kein HO_2 mehr vorhanden ist, so wird aus der Flüssigkeit Eisenoxyd und Oxydul mittelst Natrons gefällt, dieselbe filtrirt, bis auf einen verhältnissmässig kleinen Raum abgedampft und, mit einiger Schwefelsäure versetzt, der Destillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit reagirt deutlichst sauer und nimmt einiges Silberoxyd auf, aus welcher beim Erhitzen das Metall sich abscheidet. Diese Thatsachen scheinen zu der Annahme zu berechtigen, dass bei der gleichzeitigen Einwirkung des

Wasserstoffsuperoxyds und eines Eisenoxydulsalzes auf das Aethylen Ameisensäure gebildet werde. Die Menge der unter diesen Umständen gebildeten Säure ist im Verhältniss zu dem dabei verbrauchten HO_2 allerdings eine sehr kleine, wie dies aber deshalb nicht anders sein kann, weil der Luftigkeit von C_4H_4 halber gleichzeitig davon verhältnissmässig nur sehr wenig in Berührung mit dem flüssigen HO_2 und Eisensalze kommen kann und letzteres die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Superoxyde gierigst aufnimmt, weshalb bei weitem der grösste Theil des verwendeten HO_2 zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird.

X. Einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd.

In einer meiner früheren Arbeiten über dieses Superoxyd ist bemerkt, dass dasselbe, stark mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen bei der Siedhitze sich concentriren lasse, welches Verhalten es möglich macht, dasselbe in Wasser von so kleinem HO_2-Gehalt, dass er kaum noch durch die empfindlichsten Reagentien sich erkennen lässt, auch mittelst der minder empfindlichen nachzuweisen.

Bekanntlich findet die Bildung von HO_2 bei der langsamen Oxydation vieler Substanzen, namentlich der oxydirbaren Metalle, z. B. des Zinks, statt. Schüttelt man amalgamirte Spähne dieses Metalls nur wenige Augenblicke mit atmosphärischer Luft und Wasser zusammen, so enthält letzteres wohl schon HO_2, um unter Beihülfe einer Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister oder unter der Mitwirkung wässerigen Malzauszugs die Guajaktinctur deutlichst zu bläuen, ohne jedoch mit Chromsäure und Aether die bekannte HO_2-Reaction hervorbringen zu können. Wird aber solches Wasser auf einen kleinen Bruchtheil seines ursprünglichen Volumens abgedampft, so vermag es, mit einiger Chromsäurelösung und Aether zusammengeschüttelt, den letzteren augenfälligst zu bläuen und, etwas angesäuert mit einer Permanganatlösung, Bleisuperoxyd u. s. w., eine merklich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas zu veranlassen. Da die Säuren das Wasserstoffsuperoxyd etwas beständiger machen, so er-

hält man unter sonst gleichen Umständen ein an HO_2 reicheres Wasser, wenn man letzteres vor dem Abdampfen schwach mit SO_3 ansäuert.

Wasser, welches mit langsam verbrennendem Phosphor einige Zeit in Berührung gestanden, enthält bekanntlich ausser PO_3, PO_5 und Spuren von NO_5 auch merkliche Mengen von HO_2, natürlich von letzterem um so mehr, je länger die Berührung mit dem Phosphor gedauert hat. 2 Kilogr. solchen Wassers, welches mit Chromsäure und Aether noch keine HO_2-Reaction hervorbrachte, bis auf 50 Grm. in der Siedhitze eingedampft, färbte mit CrO_3 den Aether auf das tiefste lasurblau und verursachte mit Kalipermanganatlösung unter Entfärbung derselben eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas.

Diese Thatsachen liefern einen weiteren Beweis, dass HO_2 keineswegs eine so leicht zersetzbare Verbindung ist, wie dieselbe gewöhnlich dargestellt wird, und eben so erhellt aus dem letzterwähnten Versuche, dass verhältnissmässig grosse Mengen phosphoriger Säuren mit wenig HO_2 stundenlang bis zum Siedepunkt des Wasser erhitzt sein können, ohne dass die sonst doch so leicht oxydirbare Säure das vorhandene Superoxyd zu reduciren vermöchte, welche Thatsache zeigt, dass HO_2 kein so allgemeines und kräftiges oxydirendes Agens ist, als man es irriger Weise immer noch in den chemischen Lehrbüchern zu schildern pflegt.

XXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Guanidins.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Bildung des Guanidins aus dem Aethylorthocarbonat und zumal aus dem Chlorpikrin Mittheilungen gemacht *). Ich hatte damals kaum gehofft,

*) Dies. Journ. **98**, 86.

grössere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, dass man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der grösste Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Grm. des reinen Salzes zu erhalten, welche mir erlaubt hat, eine grössere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schönkrystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base charakteristisch sind.

Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche *salpetersaure Guanidin* angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden grossblätterige Krystalle erhalten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel

$$CH_6N_4O_3 = CH_5N_3,HNO_3.$$

Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von *Guanidin mit salpetersaurem Silber,* in ihrer Zusammensetzung

$$CH_5N_3,AgNO_3$$

dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders charakteristisch noch ist das *Golddoppelsalz des Guanidins,* welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als 1 Cm. langen Nadeln ausschiesst, wenn man mässig con-

centrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Guanidin mit Goldchlorid vermischt. Ich habe dieses Salz, welches

$$CH_5N_3,HCl,AuCl_3$$

enthält, häufig dargestellt, wenn es sich darum handelte, selbst kleine Mengen von Guanidin in einer Flüssigkeit zu erkennen. Indessen verdient bemerkt zu werden, dass auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe stehende Basen durch schönkrystallisirte Golddoppelsalze ausgezeichnet sind. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, welche indessen viel löslicher ist, als das entsprechende Guanidinsalz.

Betrachtungen *), auf die ich hier nicht mehr zurückzukommen brauche, hatten mich schon früher zu der Ansicht geführt, dass die durch die Einwirkung beziehungsweise des Chlorcyans und des Kohlenstofftetrachlorids auf das Anilin entstehenden Basen Melanilin und Carbotriphenyltriamin als phenylirte Guanidine aufzufassen seien.

Guanidin	$C\ H_5\ N_3,$
Melanilin	$C\begin{matrix}H_3\\(C_6H_5)_2\end{matrix}N_3,$
Carbotriphenyltriamin	$C\begin{matrix}H_2\\(C_6H_5)_3\end{matrix}N_3.$

Im Besitze einer grösseren Menge von Guanidin glaubte ich für obige Auffassung eine directe Bethätigung in der Phenilirung dieser Base suchen zu müssen. Ein Weg zur Einführung der Phenylgruppe in das Guanidinmolekül schien in der Verwandlung des Anilinroths in Anilinblau angedeutet. Schon früher hatte ich gezeigt, dass das von den Herren Girard und de Laire entdeckte Anilinblau nichts anderes ist, als triphenylirtes Rosanilin; eine ganz analoge tritoluylirte Verbindung hatte ich bei der Einwirkung von Toluidin auf Rosanilin erhalten; endlich habe ich durch, noch nicht veröffentlichte, Versuche festgestellt, dass die neben dem Anilinblau entstehenden violetten Farbstoffe das monophenylirte und das diphenylirte Rosanilin darstellen. Herr Baeyer hat andererseits darauf hingewiesen, dass diese Phenylirungs-

*) Vergl. loc. cit.

methode keineswegs ausschliesslich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff durch einfache Behandlung mit Anilin ohne Schwierigkeit in diphenilirten Harnstoff verwandeln lässt.

Der Gedanke lag daher nahe, das Anilin auf das Guanidin einwirken zu lassen.

Trocknes chlorwasserstoffsaures Guanidin löst sich mit Leichtigkeit schon beim gelindesten Erwärmen in Anilin auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Lässt man, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, welcher Wasser chlorwasserstoffsaures Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren noch Alkalien löslichen Körpers aus.

Die Analyse dieser Verbindung führte genau zu der Formel:

$$C_{13}H_{13}N = C\begin{matrix}H_3\\(C_6H_5)_2\end{matrix}N_3.$$

Dies ist aber die Zusammensetzung des Melanilins, von welchem sich der neue Körper in seinem ganzen Verhalten auf das bestimmteste unterscheidet.

Es findet also hier eine unerwartete Isomerie statt.

Bei der Einwirkung des Toluidins auf das salzsaure Guanidin zeigen sich vollkommen ähnliche Erscheinungen. Auch hier tritt unter Ammoniakentwicklung ein schönkrystallisirter weisser, völlig indifferenter Stoff auf, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich mit derjenigen des Metoluidins identisch ist, während die Eigenschaften beider Körper vollkommen von einander abweichen.

Ich begnüge mich, diese Isomerien angedeutet zu haben, unterlasse aber, da ich die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu verfolgen gedenke, schon jetzt irgend welche Betrachtungen über die Natur dieser Isomerie anzustellen.

Angesichts der beschriebenen Ergebnisse mussten für einen Augenblick Zweifel über die Identität der durch die Einwirkung des Anilins auf den Harnstoff entstehenden diphe-

nylirten Verbindung mit dem in anderen Reactionen sich bildenden Diphenylharnstoffe in mir aufsteigen. Vergleichende Versuche haben indessen dargethan, dass die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen diphenilirten Harnstoffe vollkommen identisch sind.

XXX.

Neues Verfahren bei Mineralanalysen.

Das bisher übliche Aufschliessen der Mineralien mittelst Fluor in Gestalt von saurem Fluorkalium oder Fluorammonium hat F. W. Clarke (Sillim. Journ. **45**, No. 134, p. 173) ein wenig modificirt und findet diese Abänderung sehr empfehlenswerth.

Er schmilzt das fragliche Mineral, welches zuvor mit 3 Th. Fluornatrium gemischt ist, mit darauf gelegten Stücken von Kalibisulfat in einem gut bedeckten Platintiegel, weil die Reaction starkes Aufschäumen hervorruft. In manchen, aber wenigen Fällen ist ein nachmaliges erneutes Behandeln mit Schwefelsäure erforderlich, wenn man durch Wasser oder Salzsäure eine völlige Lösung erzielen will, und nur in ganz vereinzelten Fällen ist auch dadurch keine gänzliche Löslichkeit herbeizuführen.

Bei solcher Behandlung beobachtete der Vf. folgendes:

Zinnstein gab eine weisse Masse, fast ganz in kaltem Wasser löslich, und das Ungelöste ging durch Salzsäure und nachherigen Zusatz von Wasser in Lösung, woraus durch Kochen die Zinnsäure ausfiel, nachdem zuvor nahezu neutralisirt und das Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff oder Natronhypersulfit reducirt war. Etwaige Wolfram-, Niob- oder Tantalsäure fallen mit der Zinnsäure.

Wolfram giebt eine blassgelbe, theilweise in Wasser lösliche und nicht ganz in Salzsäure lösliche Masse.

Rutil giebt eine gelblich weisse krystallinische Schmelze, die sich in kaltem Wasser völlig löst und gekocht Titansäure fallen lässt.

Niobit schliesst sich sehr leicht auf, muss aber mit Salzsäure behandelt werden wegen der basischen Eisensulfate und doch bleibt etwas Niobsäure ungelöst. Beim Kochen fällt die Niobsäure aus.

Ilmenit verhält sich wie Rutil, muss aber durch Salzsäure in Lösung gebracht werden, wenn nicht mit Schwefelsäure geschmolzen war.

Chromeisenstein zersetzt sich sehr schnell und die Schmelze löst sich ganz in Salzsäure. Ebenso *Smaragd.*

Eisenglanz, *Limonit* und *Magneteisenstein* verhalten sich ebenso.

Zirkon verhält sich wie Rutil. *Cyanit* löst sich nach zweiter Schmelzung mit Schwefelsäure in kaltem Wasser.

Orthit giebt eine theilweis in Wasser lösliche Masse, die Salzsäure ganz bis auf den Gyps in Lösung bringt.

Quarzsand hinterliess nur eine Kleinigkeit Unlösliches.

Da, wo die Anwesenheit der Thonerde gleichgültig ist, kann man bei obigem Verfahren auch Kryolith statt des Fluornatriums anwenden. Grössere Mengen Fluornatriums bereitet man aus Kryolith, indem derselbe fein gepulvert mit Natronlauge gekocht wird. Es scheidet sich dabei das schwerlösliche Fluornatrium als eine gallertartige Masse aus, die durch Wasser so lange gewaschen wird, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirt (??) und schliesslich durch Lösen in kochendem Wasser und Abdampfen gereinigt wird. [Die letztere Operation scheint für den Zweck, wozu das Salz dient, kaum nöthig. D. Red.]

Die Vorzüge, welche der Vf. seiner abgeänderten Methode beilegt, sind diese:

1) Schnelligkeit. In 3—20 Minuten ausführbar.

2) Anwendbarkeit des gewöhnlichen kleinen Gasbrenners mit Ausnahme beim Zinnstein, wo Gebläsefeuer nöthig ist.

3) Zeitersparniss für die Vorbereitung, insofern kein feines Pulvern des Minerals nöthig ist.

4) Vollständige Aufschliessung und Entfernung der Kieselsäure und da, wo Titrirung mit Chamäleon Platz greifen soll, Anwesenheit von blossen Sulfaten.

Besonders gut eignet sich das Verfahren für technische Analysen des Chromeisensteins, der Eisenerze, Schlacken u. dgl., in denen Eisen volumetrisch bestimmt werden soll.

XXXI.

Mineralanalysen.

F. A. Genth theilt eine Anzahl Analysen über theils bekannte theils neue N.-Amer. Mineralien mit, aus denen wir nachstehenden Auszug entnehmen (Sill. Amer. Journ. [2] **45**, No. 135, p. 305).

Whitneyit von la Lagoona (Sonora), ganz vom Ansehen des Originalspecimens (Michigan) hatte die Zusammensetzung

Kupfer . . .	88,54
Silber	Spur
Arsen	11,46

Tellurmineralien haben sich neuerdings in den pacifischen Staaten in grosser Mannigfaltigkeit gefunden, darunter alle älter bekannten mit Ausnahme des Sylvanits (Schrifterz) und überdies einige neue, vom Vf. zuerst untersuchte. Von den älter bekannten sind

Petzit und *Hessit* (Tellursilber) in Californien beobachtet und zwar auf der Stanislausgrube (Grfsch. Calaveras) und auf der Golden Rule-Grube (Grfsch. Tuolumne). Beide waren unkrystallinisch, muschlig im Bruch, dunkel stahlgrau bis eisenschwarz, metallglänzend, zuweilen pfauenschweiffarbig angelaufen, spröde, weich. Härte = 2,5. Spec. Gew. nach Küstel = 9—9,4. Strich eisenschwarz. Nach Abzug von ein wenig Quarz ergab sich die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Stanislausgrube		Küstel	Golden Rule-Grube	
Gold . .	25,55	25,70	24,80	25,60	24,97
Silber .	41,93	42,36	40,60	41,86	40,87
Tellur .	32,52 (Verlust)	31,49 (Verlust)	—	32,68 direct	34,16 (Verlust)

Diese Zusammensetzung entspricht nahezu AuTe + 3AgTe und unterscheidet sich von dem Tellursilber aus Nagyag nur

durch grösseren Goldgehalt. Da aber das Gold als Vertreter des Silbers anzusehen ist, so behält der Vf. für dieses Mineral den Namen Petzit bei, wie für alle diejenigen Varietäten Tellursilber, in denen grössere Mengen Silbers durch Gold vertreten sind.

In der Stanislausgrube findet sich übrigens auch die andere Varietät Tellursilber, welche kein oder nur wenig Gold enthält.

Der *Hessit*, welcher sich durch dunklere Farbe auszeichnet, war so fein durch das Muttergestein zersprengt, dass er nie ganz rein erhalten werden konnte. Fast stets enthielt er andere Telluride und freies Gold beigemengt.

Der *Allait* (Tellurblei) findet sich ebenfalls in der Stanislausgrube und auch in der von Golden Rule. Er unterscheidet sich durch seine zinnweisse Farbe mit grünlich gelbem Stich, ist cubisch spaltbar, sehr metallisch glänzend und läuft bronzegelb an. Härte unter 3. Strich grau.

Die Analyse eines fast reinen Stücks ergab

Blei	60,71
Silber	1,17
Gold	0,26
Tellur	37,31

Diese Zusammensetzung verräth, dass noch 2,2 p.C. Hessit beigemengt sind und in der That geben andere Proben Beimengungen von Hessit zu erkennen, die sich bis auf 70,85 p.C. des letzteren beliefen. Es ist fraglich, ob ein Silbertellurid oder ein Tellurid von Blei und Silber existirt, welches die weisse Farbe und Spaltbarkeit des Allaits besitzt.

Auch regulinisches Tellur scheint den genannten Telluriden beigemengt zu sein, wie sich aus der Analyse einer Probe herausstellte.

Melonit. Dieses neue Mineral kommt gewöhnlich undeutlich körnig und blättrig, bisweilen in sechsseitigen (hexagonalen?) Platten vor. Farbe röthlich weiss, Glanz metallisch, Strich dunkelgrau, leicht braun anlaufend. Im Kolben giebt es ein schmelzbares farbloses Sublimat, auf Kohle brennt es mit blauer Flamme und hinterlässt ausser etwas weissem Beschlag einen graugrünen Rückstand, der mit Soda reducirt

graues magnetisches Pulver von Nickel giebt. In Salpetersäure löst es sich grün und giebt verdampft ein weisses krystallinisches Pulver (tellurige Säure), Ammoniak löst alles blau.

Dieses sehr seltene Mineral war nach Abzug von Quarz und Gold ein Gemenge, bestehend aus:

Silber	4,08
Blei	0,72
Nickel	20,98
Tellur	73,43

$$4{,}08\ Ag + 2{,}42\ Te = 6{,}50 \text{ reiner Hessit,}$$
$$0{,}72\ Pb + 0{,}45\ Te = 1{,}17 \text{ Altait,}$$
$$20{,}98\ Ni + 68{,}27\ Te = 89{,}25 \text{ Melonit,}$$
$$2{,}29 \text{ freies Tellur.}$$

Die Verbindung von Nickel mit Tellur bekommt die Formel Ni_2Te_3. Es ist eine Spur Kobalt darin. Man könnte auch ein Gemenge von NiTe mit mehr freiem Tellur annehmen, dafür spricht aber nicht die gleichmässig röthlichweisse Farbe des Minerals, die es bis auf die wenigen Partikeln schwarzen Hessits zeigte.

Calaverit, $AuTe_4$, ebenfalls ein neues Mineral, wurde nur einmal zusammen mit Petzit in einer Probe von der Stanislausgrube beobachtet. Es ist derb, bronzegelb, weich, spröde und metallglänzend. Strich gelbgrau. Härte unter 3. Bruch uneben halbmuschlig.

Auf Kohle brennt es mit blaugrüner Farbe und giebt Kugeln sehr hellgelben Goldes. Das anscheinend reine Material ergab die Zusammensetzung:

Gold . . .	40,70	40,92
Silber . . .	3,52	3,08
Tellur . . .	55,89	56,00

Ein Theil des Silbers ist wahrscheinlich als Petzit vorhanden, ein anderer vertritt das Gold in dem Tellurgolde $AuTe_4$.

Unter dem Namen Sylvanit begreift man jetzt gewöhnlich zwei verschiedene Mineralien, nämlich das Schrifterz und das Weisstellur (Gelberz). Die Analysen des Schrifterzes sind in

ihrem Silbergehalt sehr constant, die des Weisstellurs sehr schwankend. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese Mineralien Gemenge von gediegenem Antimon, Altait und Hessit mit einem bestimmten Goldtellurid seien, welches aus $AuTe_4$ besteht. Das Gelberz insonderheit scheint nur unreiner Calaverit zu sein. — Die Analysen des Schrifterzes, woraus man die Formel $AgTe_3 + AuTe_3$ abgeleitet hat, stimmt besser mit der Formel $AgTe_4 + AuTe_4$, wenn man die Relation des $Au : Ag = 1 : 0{,}84$ der Rechnung zu Grunde legt.

Die weisse Farbe des Weisstellurs im Verein mit dem höheren Tellurgehalt zeigt, dass es intermediäre Varietäten giebt, in denen mehr oder weniger $AgTe_4$ für das Gold eingetreten ist.

Sylvanit verhält sich zu Calaverit wie Petzit zu Hessit.

Montanit. Dieses neue Mineral findet sich als Oxydationsproduct des Tetradymits von der Goldlocalität Highland (Montana Territ.), woher der Vf. den Namen entlehnt hat. Es ist auch dem Tetradymit von Grfsch. Davidson, N.-C., anhängend, und macht wahrscheinlich das sogenannte gelbe Wismuthoxyd Jackson's von der Grube Whitehall, Va., aus.

Meist erdige Incrustationen bildend, hat es doch bisweilen blättrige Structur, ist also pseudomorph nach Tetradymit. Farbe gelb, grünlich und röthlich weiss. Wachsglänzend. Härte etwa 3. Spröde.

Mit starker Salzsäure giebt es Chlor, in schwacher löst es sich leicht. Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Tellur gefällt, sondern Blei, Wismuth und Kupfer. Im Filtrat kann durch Ammoniak, Schwefelammon und nachherigen Zusatz von Salzsäure alles Tellur als TeS_3 gefällt werden.

Die Analyse ergab

	von Montana	von Grfsch. Davidson, N.-C.	
Eisenoxyd	0,56	1,26	0,32
Bleioxyd	0,39	—	—
Wismuthoxyd . . .	66,78	68,78	71,90
Tellursäure . . .	26,83	25,45	23,90
Kupferoxyd . . .	—	1,04	1,08
Wasser	5,94	3,47	2,80

Es ist demnach tellursaures Wismuthoxyd, $BiO_3 . TeO_3$, und enthält entweder 1 HO = 2,71 p.C. oder 2HO = 5,30 p.C.

Tetradymit hat der Vf. von zwei Localitäten analysirt. Der von Montana bildete kleine blei- bis stahlgraue Blätter, mit Montanit (s. oben) untermischt. Der von der Phönixgrube, Grfsch. Caborrus, N.-C., noch kleinere Blätter, eingesprengt in Quarz mit Gold und Schwefelkies.

Die Analysen ergaben

	Montana		Phönix
Quarz	0,78	Kupfer	0,41
Eisenoxyd . . .	0,90	Eisen	0,54
Wismuth	50,43		57,70
Tellur	47,90		36,28
Schwefel	—		5,01

Das Verhältniss von Bi : Te = 1 : 3 stellt den Tetradymit von Montana neben den von Fluvanna, Va., und Fieldsgrube, Georg. Das Verhältniss von S : Te : Bi = 1 : 2,03 : 1 in dem Tetradymit von Phönix führt genau zur Formel $BiS_3 + 2BiTe_3$.

Demnach muss man unter Tetradymit zwei bestimmte Verbindungen verstehen $BiTe_3$ und $BiS_3 + 2BiTe_3$.

Der *Bernhardtit* von Arizona, welcher zusammen mit Kupfer, Rothkupfererz, Kupferglanz, Kupferkies, Malachit, Brochantit und Kupferlasur vorkommt, hatte die Zusammensetzung

		Aequiv.
Kupfer	50,41	8
Eisen	20,44	4
Schwefel . . .	28,96	9

Cosalit, ein neues Mineral, stammte aus der Silbergrube Cosala, Provinz Sinaloa, Mexiko. Es ist eingesprengt in weissen Quarz und zeigte nur an einem Bruchstück krystallinische Gestalt, schlank und längsgestreift. Farbe bleigrau. Glanz metallisch. Bruch uneben. Weich und brüchig. Es kommt mit Kobaltglanz vor. Seine Zusammensetzung war

Blei . . .	37,72	33,99
Silber . . .	2,48	2,81
Wismuth . .	39,06	37,48
Kobalt . .	2,41	4,22
Arsen . . .	3,07	5,37
Schwefel . .	15,59	15,64

Zieht man die Quantitäten Arsen, Schwefel und Kobalt als Kobaltglanz ab, so hinterbleibt

			Ber.
Blei	40,32	38,79	41,65
Silber	2,65	3,21	—
Wismuth	41,76	42,77	42,25
Schwefel	15,27	15,23	16,10

entsprechend der Formel $2Pb(Ag)S + BiS_3$.

Der Cosalit ist also ein Jamesonit, in welchem SbS_3 durch BiS_3 ersetzt ist.

Boulangerit von Nevada, in langen längsgestreiften Nadeln, eingesprengt in Quarz, hatte die Zusammensetzung

Blei	54,82
Silber	Spur
Eisen	0,42
Antimon	26,85
Schwefel	17,91

Tetrahedrit von der Goodmin-Grube bei Prescott, Arizona, hatte die Zusammensetzung

Kupfer	38,16
Silber	3,21
Zink	6,23
Eisen	1,05
Arsen	Spur
Antimon	24,67
Schwefel	26,97

Abgerechnet einen Ueberschuss von 3,35 p.C. Schwefel, stimmt das übrige mit der Formel $4RS + SbS_3$.

Brochantit von Bill Williams Fork, Arizona, in kleinen smaragdgrünen Krystallen und blättrigen Massen auftretend, zeigte die Zusammensetzung eines Gemenges, welches der Vf. als aus 76,49 p.C. Brochantit, $\dot{C}u\dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H}$, 12,68 p.C. Kieselmalachit, 7,96 p.C. Rothkupfererz, 2,1 p.C. Atakamit $(CuCl + 3\dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H})$, 0,38 p.C. Limonit $(\ddot{F}e_2\dot{H}_3)$ und 0,47 $\dot{H}$ betrachtet. Die Ergebnisse der Analyse waren:

Wasser	14,46	—
Chlor	0,31	0,33
Eisenoxyd	0,33	0,52
Kupferoxyd	67,75	67,69
Schwefelsäure	13,55	13,27
Kieselsäure	3,60	3,59

XXXII.

Notizen.

1) Zur Kenntniss des Nitroglycerins.

Die verschiedenen unter sich abweichenden Angaben über die Giftigkeit des Nitroglycerins, brachten F. Tilberg, der sich mit Untersuchungen darüber beschäftigen wollte, auf die Vermuthung, dass das von den verschiedenen Experimentatoren angewandte Präparat ungleiche Zusammensetzung gehabt haben müsse, wofür ja auch schon positive Angaben sprachen. Denn nach Williamson und Railton ist es ein Trinitroproduct, nach de Vry ein Binitroproduct. Einige geben als spec. Gew. 1,28, andere 1,59—1,6 an.

Der Vf. stellte einige Versuche mit dem von der Stockholmer Fabriksgesellschaft gelieferten Product an und gelangte dabei zu folgendem Ergebniss (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, **25**, No. 2, p. 75):

Gegen Kalilauge verhielt sich das Nitroglycerin ganz anders als wie von Williamson und Railton berichtet wird. Während letztere als einfache Producte der Zersetzung Salpeter und Glycerin erhielten, beobachtete der Vf. das Auftreten einer Menge von Nebenproducten, wie Ammoniak, Cyan, Oxalsäure, Huminsäuren und salpetrige Säure.

Bei der Verbrennung im luftleeren Raum mit Kupferoxyd und Kupfer resultirten 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff. Darnach ist das schwedische Nitroglycerin ebenfalls ein Trinitroproduct.

Eigenthümlich war sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin es sich ohne Färbung und Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit löste. Dabei entstand eine gepaarte Säure, welche mit Basen krystallisirende Salze bildet, und unter diesen hat der Vf. das am leichtesten krystallisirbare Kalisalz näher untersucht. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen und giebt salpetrige Säure und Dämpfe vom Geruch des Akroleins aus; der kohlige Rückstand von saurer Reaction hinterlässt geglüht neutrales Kalisulfat. Erhitzt man es im Glasrohr blos bis 120°, so wird es

zu einer weissen matten Masse, die bei Zusatz von Wasser schwere ölige Tropfen von den Eigenschaften des Nitroglycerins abscheiden lässt, während im Wasser sich saures Kalisulfat vorfindet.

Bei der Verbrennung erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickstoff. Wenn man Nitroglycerin als ein durch NO_4 substituirtes Glycerin betrachtet und annimmt, dass die neue Säure sich zum Nitroglycerin wie die Glycerinschwefelsäure zum Glycerin verhält, so sind in der neuen Säure nur 2 Aeq. H durch NO_4 ersetzt und sie muss demnach *Binitroglycerinschwefelsäure* sein.

Es konnte das bei der Zersetzung des Kalisalzes auftretende Nitroglycerin nicht in hinreichender Menge beschafft werden, um zu einer Analyse zu dienen, aber wenn die vorige Schlussfolgerung richtig ist, dann muss dieses Nitroglycerin, was aus der Zersetzung resultirt, Binitroglycerin sein.

---

2) Ueber die Chromeisensteine.

Nach einer Analyse von Clouet (Compt. rend. t. 67, p. 762) hat der Chromeisenstein von Ile-à-Vache, welcher von Gangart gereinigt, ein aus kleinen glänzenden Oktaëdern bestehendes Pulver darstellt, folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd . .	51,53
Eisenoxydul . .	48,46
	99,99

Es kommt ihm daher die Formel $Cr_2O_3,2FeO$ zu. Der Vf. hat denselben mit Chromeisensteinen anderer Localitäten verglichen und gefunden, dass zwar alle Chromeisensteine nur Chromoxyd und Eisenoxydul, jedoch in wechselnden Verhältnissen enthalten, wie folgende Tabelle zeigt.

Cr_2O_3,FeO	Russland, Smyrna, Norwegen.
$Cr_2O_3,2FeO$	Ile-à-Vache, Amerika, Norwegen, Ungarn, Frankreich (Var).
$3Cr_2O_3,2FeO$	Russland.
$5Cr_2O_3,4FeO$	Alt-Orsowa.
$5Cr_2O_3,8FeO$	Indien, Schetland, Californien.
$2Cr_2O_3,3FeO$	Australien.

Das Verhältniss zwischen Eisenoxydul und Chromoxyd ist bei den Mineralien derselben Fundorte immer gleich.

Um den Chromeisenstein künstlich darzustellen, fügt man zu einem Gemisch concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Chromchlorid Ammoniak in geringem Ueberschuss, filtrirt rasch und glüht den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak und Borax in einem Platintiegel. Man erhält Chromeisenstein, welcher dem natürlichen vollkommen gleicht und kann, je nach der angewandten Menge Eisen- und Chromlösung, die verschiedenen angeführten Varietäten darstellen.

---

3) Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg.

Das gediegene Silber, welches in Kongsberg gefunden wird, enthält immer etwas Gold, dessen Menge zwischen 0,002 und 0,3 p.C. schwankt. An Gold reiche Verbindungen finden sich selten, und hat Hiortdahl (Compt. rend. t. 67, p. 722) einige Analysen von derartigen Gemengen mitgetheilt. Der Vf. unterscheidet zwei Reihen von Verbindungen, von denen die eine 45—53,1, die andere 26,9—28 Gold in 100 Th. Erz enthalten. Nach dieser Zusammensetzung nimmt er die Formeln $AuAg$ und Au_2Ag_8 für beide Reihen an.

Dass der Goldgehalt des von den Werken in Kongsberg herrührenden Silbers oft grösser ist, als die Analyse des Silbererzes angiebt, rührt nach dem Vf. daher, dass man Silbererze mit Eisenkiesen, die ein wenig goldhaltig sind, zusammenschmilzt. Das Gold in diesen Kiesen ist wahrscheinlich an Selen oder Tellur gebunden, dessen Gegenwart leicht nachzuweisen ist.

XXXIII.

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. **104**, 75) habe ich eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet gebliebene Bild dieser Körper durch Veröffentlichung von Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Analogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfs halber, unter dem Namen *„Senföle"* zusammengefasst habe, wurden die Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den gebildeten Allylsulfocarbonaten der Monamine 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwefelten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure 1 Mol. Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, dass es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten als wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so lässt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Schwefelwasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, dass die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethylamin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\cdot\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,H \\ H\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N + CS_2.$$

Allein die Umsetzung, welche die freie Säure verweigert, gewähren die Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, ohne alle Schwierigkeit, indem sich ein Schwefelmetall erzeugt.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,H \\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ (\overset{\shortparallel}{C}S)\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}M \\ H\end{matrix}\right\}S.$$

Versetzt man z. B. eine Lösung des durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylamin entstandenen äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag von äthylsulfocarbaminsaurem Silber, während salpetersaures Aethylamin in Lösung geht. Allein schon nach einiger Zeit schwärzt sich der Niederschlag selbst bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber. Gleichzeitig tritt dann der stechende Geruch des Aethylsenföls auf, welches, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, in reichlicher Menge mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Schwefelwasserstoffentwickelung, welche man ebenfalls beobachtet, gehört einer secundären Reaction an, indem das in erster Instanz gebildete nur wenig stabile Silberhydrosulfid in Silbersulfid und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

Man darf bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpetersaurem Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus; es entsteht, an seinem furchtbaren Geruche leicht zu erkennender, Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt. Ist längere Zeit gekocht worden, so hat man nichts anderes als salpetersaures Aethylamin in Lösung.

In ähnlicher Weise wie das Silbersalz arbeiten die meisten Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Ich habe mich in der Regel zur Darstellung des Aethylsenföls des Quecksilberchlorids bedient. In diesem Falle vereinigt sich das gebildete chlorwasserstoffsaure Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung; man wird also zur Wiedergewinnung des als Salz ausgetretenen Aethylamins, da es

theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit *reinem* Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen lässt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, dass sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthyloxaminsaurem Aethyl gewonnenen Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwickelung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,(C_2H_5)\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (\overset{\shortparallel}{C}S)\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ M\end{matrix}\right\}S.$$

Es mag indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müsste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilber-

chlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslich ist.

Das Triäthylamin geht zwar mit dem Schwefelkohlenstoff gleichfalls eine Verbindung ein, allein aus dieser lässt sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl mehr erzielen.

Was endlich das in dem rohen Gemenge der Aethylbasen noch vorhandene Ammoniak anlangt, so ist seine Gegenwart der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vortheilhaft als hinderlich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben Aethylamin-, Diäthylamin- und Triäthylaminsalz im Rückstande zurück, und eine entsprechende Menge der primären und secundären äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über, dessen Ausbeute auf diese Weise beträchtlich erhöht werden kann.

Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, obwohl viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Man thut aber doch wohl, bei der Behandlung des Aethylsulfocarbonats einen grossen Ueberschuss von Sublimat zu vermeiden. Wenn das Aethylamin aus Jodäthyl dargestellt worden ist, so ist es zweckmässig, für je 2 Mol. verbrauchten Jodäthyls, zu dem aus dem Basengemenge erhaltenen Aethylsulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid anzuwenden.

Bei einem in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Versuche wurden zwischen 60 und 70 p.C. der aus der Quantität des verwendeten Jodäthyls berechneten theoretischen Gewichtsmenge Senföl erhalten.

Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften des *Aethylsenföls* anlangt, so habe ich den früheren Angaben nur noch das Ergebniss der Gasvolumgewichtsbestimmung hinzuzufügen, welche in der Toricelli'schen Leere im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins genommen wurde.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Aethylsenföls . .	43,5	43,75	3,02	3,03

Bei einem gleichzeitig mit dem isomeren Schwefelcyanäthyl angestellten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Schwefelcyanäthyls (im Wasserdampf genommen) . . .	43,5	42,84	3,02	2,98

Methylsenföl.

Das *Methylsenföl* wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120⁰ siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine grössere Menge derselben nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarrte sie nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

$$\text{Zusammensetzung: } C_2H_3NS = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ \overset{\shortparallel}{(CS)} \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 119⁰; Schmelzpunkt 34⁰; Erstarrungspunkt 26⁰.

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	36,5	34,82	2,53	2,42

Amylsenföl.

Auch das *Amylsenföl* habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modificirten Verfahren in grösserem Maassstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzudestilliren, lässt man zweckmässig die entwickelten Dämpfe, durch einen Kühlapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliessen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Der Geruch des Amylkörpers ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger entschieden.

$$\text{Zusammensetzung: } C_6H_{11}NS = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ \overset{\shortparallel}{(CS)} \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 183—184⁰.

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	64,5	63,42	4,48	4,40

Tolylsenföl.

Für die Darstellung der Senföle der aromatischen Reihe, im engeren Sinne wenigstens, lässt sich, wie bereits angeführt, die beschriebene Methode nicht verwerthen. Es mag indessen bemerkt werden, dass ich bei dieser Gelegenheit das Tolylsenföl nach dem für die Gewinnung des Phenylsenföls eingehaltenen Verfahren gewonnen habe. Das Ditolylsulfocarbamid ist schon früher von Herrn Sell*) dargestellt worden; wird dieser Körper mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämpfe, welche sich zu einem gelben bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Es ist kaum zu vermeiden, dass hierbei etwas Ditolylsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem das Tolylsenföl ausserordentlich löslich ist, lässt sich indessen diese Beimischung ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält die Tolylverbindung leicht in schönen weissen, centimeterlangen Nadeln, welche täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.

$$\text{Zusammensetzung: } C_8H_7NS = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ \shortparallel \\ (CS) \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstarrungspunkt 22°.

Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsbald das Ditolylsulfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak verwandelt das Tolylsenföl in Monotolylharnstoff. Mit Anilin entsteht ein gemischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und Tolylreihe, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten lässt.

Benzylsenföl.

Es existirt ein mit dem Toluidin isomeres primäres Monamin, das von Herrn Mendius entdeckte Benzylamin. Seit durch die schönen Versuche der Herren Fittig und Tollens die Gegenwart der Methylgruppe in dem Toluol festgestellt wurde, haben sich über die verschiedene Constitution der isomeren Monamine bestimmte Ansichten ausgebildet. Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des primären Ammoniak-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **126**, 160.

fragments an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkerne, bei dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgepfropften Methylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn man will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe an, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senfölbildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte der Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, dass die dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation der Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid liefern werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine schöne, weisse, krystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Quecksilberchlorid versetzt, bei der Destillation eine penetrant riechende Flüssigkeit liefert. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl in klaren Tropfen aus, welche im Wasser untersinken.

Das Benzylsenföl,

$$C_8H_7NS = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ \| \\ (CS) \end{matrix}\right\} N,$$

isomer mit dem Tolylsenföl, siedet bei ungefähr 243°, also einige Grade höher, als das Tolylsenföl. Das Benzylsenföl besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse, so auffallend in der That, dass es wünschenswerth erscheint, das ätherische Oel der Brunnenkresse zu untersuchen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch das Menaphtylamin, welches ich unlängst beschrieben habe *), mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl liefert, welches ich indessen noch nicht genauer untersucht habe.

Sämmtliche hier näher beschriebenen Senföle sind, zumal den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charakterisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen

*) Dies. Journ. **104**, 487.

Verbindungen, welche hier möglich sind, habe ich nur wenige dargestellt. Erwähnt mag werden, dass die geschwefelten Methyl- und Amylharnstoffe, die geschwefelten Methylamyl- und Amyltolylharnstoffe, was Krystallisationsfähigkeit anlangt, mit einander wetteifern. Ich habe indessen diese unter dem Einflusse des Ammoniaks entstehenden Körper einer genaueren Prüfung nicht unterworfen, da wissenschaftlicher Gewinn aus derselben kaum zu erwarten stand. Dagegen habe ich mit einiger Sorgfalt mehrere andere Metamorphosen der Senföle studirt, um durch den Vergleich mit den entsprechenden Umbildungen der gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäther die Verschiedenheit der Construction beider Körpergruppen in ein helles Licht zu setzen.

Die Ansicht, welche ich flüchtig schon früher über die Construction der beiden Classen von Verbindungen aussprach, hat sich bei allen diesen Versuchen auf das unzweideutigste bestätigt. Man braucht in der That nur auf die Bildungsweise beider Körpergruppen zurückzugehen, um in dieser Beziehung klar zu sehen. Wie früher seien auch jetzt wieder die Glieder der Methylreihe Gegenstand der Betrachtung. Beide Körper, das Methylsenföl und das Schwefelcyanmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Lässt man die Moleküle dieser drei Verbindungen unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zusammentreten, so entsteht ein Körper von der Formel, welcher die Zusammensetzung des Methylsenföls und des Schwefelcyanmethyls ausdrückt

$$CH_4O + CS_2 + H_3N = H_2O + H_2S + C_2H_3NS.$$

Die Natur der gebildeten Verbindung muss also von den Bedingungen, unter denen Wassermolekül und Schwefelwasserstoffmolekül, man könnte fast sagen von der Reihenfolge abhängen, in der sie sich aus dem Atomcomplexe loslösen.

In einfachster Form gefasst, wirkt bei der Bildung des Methylsenföls zunächst das Ammoniak auf den Methylalkohol; unter Wasserabspaltung bildet sich Methylamin.

$$CH_4O + H_3N = H_2O + CH_5N.$$

Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaction das Methylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenföl erzeugt.

$$CH_5N + CS_2 = H_2S + C_2H_3NS.$$

In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reactionen bei der Bildung des Schwefelcyanmethyls. Hier ist die erste Phase des Processes die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austreten von Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.

$$CS_2 + H_3N = H_2S + CHNS.$$

Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanmethyl.

$$CHNS + CH_4O = H_2O + C_2H_3NS.$$

An die Reihenfolge dieser Reactionen knüpfen sich bestimmte Vorstellungen über die Lagerungsweise der Atome in den Molekülen. Wenn wir das Methylamin H_3CNH_2, bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff SCS, Schwefelwasserstoff entwickeln sehen, so zweifeln wir nicht, dass sich das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs, mit seinen beiden entfesselten Anziehungseinheiten den beiden freigewordenen des Stickstoffatoms begegnend, an dieses Stickstoffatom angelegt habe, dass also in dem Methylsenföl das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs durch den Stickstoff verankert sei. Wenn wir andererseits in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an dem Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols, das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen, indem wir die in dem Kohlenstoffatome des Methylalkohols disponibel gewordene eine Atombindekraft mit der in dem Schwefelatome befreiten sich ausgleichen lassen. Die relative Lagerung der Atome in den Molekülen der beiden isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln:

$$\begin{array}{ccc} \text{Methylsenföl} & & \text{Schwefelcyanmethyl} \\ \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-N=C=S \\ | \\ H \end{array} & \text{und} & \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-S-C\equiv N \\ | \\ H \end{array} \end{array}$$

welche man kurz in folgenden Formeln wiedergeben könnte:

$$\left.\begin{array}{c} H_3C \\ SC \end{array}\right\} N \qquad \left.\begin{array}{c} H_3C \\ NC \end{array}\right\} S.$$

Ist diese Auffassungsweise eine berechtigte, so erkennt man alsbald, dass, wo immer Stickstoff und Schwefel sich in einem Moleküle zusammenfinden, das Molekül in zwei Formen auftreten muss, von denen die eine dem Methylsenföl, die andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würde.

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassungsweise in den Spaltungen der beiden Körper sich bewahrheitet.

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen lässt, als Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethylreihe angestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erreicht, dass bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus zwei verschiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonide und der Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zum Oefteren sich mit grösserer Leichtigkeit entwirren liess.

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf das Aethylsenföl.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction beschäftigt, weil sich in Herrn Oeser's*) Untersuchung des Verhaltens des Allylsenföl unter denselben Bedingungen bereits eine dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt alsbald eine sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die allmählich abnehmend mehrere Tage fortdauert. Das sich entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten Stadien der Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne dass sich eine Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in der Regel

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 7.

von feinen weissen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weissen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Lässt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identificirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel

$$CH_2S$$

zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkt, dahingestellt bleiben muss, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Molekulargewicht zukomme.

Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so erscheint auf Zusatz von etwas Alkohol auf der Oberfläche der Lösung eine stark alkalische Schicht, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhangenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward, schossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether ein zweites in Wasser sowohl als Alkohol viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothen Nadeln krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyläthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löthstelle der beiden Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmoleküle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurückgebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2HH = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CH_2S.$$

Oder die Verbindung, unter der Wucht des andrängenden Wasserstoffs bricht an einer andern Stelle auseinander; indem drei Wasserstoffmoleküle in das Schwefelkohlenstofffragment eindringen, entsteht in secundärer und untergeordneter Umbildung auf der einen Seite Methyläthylamin, auf der andern Schwefelwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 3HH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf Schwefelcyanäthyl.

Auch bei der Behandlung des isomeren Schwefelcyanäthyls mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff; es sind demselben aber so reichliche Mengen Mercaptan beigemengt, dass sich auf einem Bleipapier, welches man über die Mündung der Reactionsflasche hält, um den braunen Kreis von Schwefelblei ein gelber Ring von Bleimercaptid erzeugt.

Um das sich entwickelnde Gasgemenge zu untersuchen, wurde es zunächst durch Kalkwasser, dann durch Natriumhydrat, endlich durch Bleiacetat und Quecksilberchlorid geleitet, um schliesslich in einem Gasometer aufgefangen zu werden. Das Kalkwasser blieb klar, das Gas enthielt also keine Kohlensäure; dagegen war die Flüssigkeit mit Cyanwasserstoffsäure gesättigt. Das Natriumhydrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan, die beiden Metallsalze endlich fixirten noch etwas Aethylmercaptan und Aethylsulfid. Das in dem Gasometer aufgesammelte Gas wurde nochmals durch Kalkwasser und Natriumhydrat und dann über eine Schicht glühenden Kupferoxyds geleitet. Neben Wasser bildeten sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Es war also dem Wasserstoff noch ein kohlenstoffhaltiges Gas beigemengt, welches ich keinen Anstand nehme für Grubengas zu halten, obwohl der directe Nachweis, Ueberführung in Chlorkohlenstoff, noch beizubringen ist.

Destillirt man, sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit, so entweicht neben Schwefelwasserstoff noch etwas Aethylmercaptan, Aethylsulfid und unter Umständen selbst Aethylbisulfid, welche man an ihren Reactionen leicht erkennt. Wird der Rückstand mit Natriumhydrat erhitzt, so entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak, endlich erhebliche Mengen von Methylamin.

Nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Schwefelcyanäthyl für eine sehr complicirte Reaction zu halten. Die Hauptumbildung des Körpers ist gleichwohl eine sehr einfache. Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des Schwefelcyanäthyls aneinander haften, ist auch hier wieder der verwundbare Theil. Indem sich ein Wasserstoffmolekül an der Haftstelle zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschiebt, wird auf der einen Seite Blausäure, auf der andern Aethylmercaptan gebildet:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + HH = HNC + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Alle übrigen Producte gehören secundären Reactionen an. Mit Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Blausäure in Methylamin:

$$HNC + 2HH = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Schwefeläthyl, Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff lassen sich als die Trümmer einer weitergehenden Zerstörung des Schwefelcyanäthylmoleküls unter dem Einfluss des massenhaft andringenden Wasserstoffs auffassen:

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + 8HH = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + 2H_3N + 2H_4C + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf das Allylsenföl.

Nach der bereits angeführten Untersuchung von Herrn Oeser schien das Allylsenföl unter diesen Bedingungen eine etwas anders gestaltete Umbildung zu erleiden. Herr Oeser

stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + H_2S + CO_2.$$

Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsprocess aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht betheiligt, welche sich einfach unter dem Einfluss der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluss zu erhalten, wurden daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemengt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2HH = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CH_2S.$$

Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Umsetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich grossem Maassstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Dem in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reini-

gung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 4HH = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_4 + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyankalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäureäthers vollzieht:

$$\left.\begin{matrix}H\\CS\end{matrix}\right\}N + 2HH = H_3N + CH_2S,$$

$$\left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\}S + HH = HCN + H_2S.$$

Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffungsproducte, dem Methylamin.

Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Aethylsenföl.

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermoleküle. Unter dem Einfluss des ersten würde sich das Senföl in Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Durch die Einwirkung des zweiten verwandelte sich das wenig stabile Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

$$CSO + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Zersetzung bleibt ihrem Wesen nach dieselbe, wenn man statt des Wassers concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet. Die Reaction wird nur wesentlich beschleunigt, so dass sich nach einstündiger Digestion bei 100° das Aethylsenföl glatt auf in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt hat.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Das Wasser wirkt selbst bei sehr hohen Temperaturen nur äusserst langsam auf das Schwefelcyanäthyl ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter geht auch hier die Metamorphose in Gegenwart concentrirter Chlorwasserstoffsäure von statten. Die Producte der Reaction sind in letzter Instanz Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Auch in diesem Falle hat man es offenbar nicht mehr mit den directen Zersetzungsproducten zu thun. Wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Mitwirkung der Elemente eines Moleküls Wasser, Aethylmercaptan und Cyansäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + CHNO.$$

Die Cyansäure zerfällt mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure:

$$CHNO + H_2O = H_3N + CO_2.$$

Das Schwefeläthyl endlich ist als ein Umsetzungsproduct des Aethylmercaptans zu betrachten:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S\right] = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + H_2S.$$

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Allylsenföl.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Senföl *par excellence* angestellt. Wie zu erwarten

war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2 + H_2S.$$

Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Process, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äusserst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföl, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföls zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äusserer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, dass es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht, zumal beim Erwärmen, ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charaktere des erst in jüngster Zeit von Than entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegen-

wart eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Behandlung des Senföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durch die Einwirkung des Wassers sich vollendende Reaction auf halbem Wege einzuhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Schwefelcyanäthyl ein; von concentrirter wird es dagegen mit grosser Energie angegriffen; es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Nach diesen Beobachtungen schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in ähnlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung des Wassers oder des Chlorwasserstoffs, dass also auch hier die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden wurde.

Eine schöne Untersuchung der Herren Schmitt und Glutz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Schwefelcyanäthyl, welche jüngst der chemischen Gesellschaft *) vorgelegen, hat dieses auch in der That bewiesen, allein die in Rede stehenden Versuche haben überdies dargethan, dass auch in diesem Falle die Reaction, gerade wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl, auf einer Zwischenstufe anhalten kann, insofern es den genannten Chemikern gelungen ist, einen mit dem xanthogensauren Aethyl isomeren Aether aus den Reactionsproducten zu isoliren. Hiernach würde sich die Umbildung also in den folgenden beiden Phasen vollenden:

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + 3H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + 2H_3N + CO_2,$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S + CO_2 + H_2S.$$

Allerdings haben die Herren Schmitt und Glutz als Zersetzungsproduct ihres Aethers durch Wasser Mercaptan

*) Sitzungsberichte der Chemischen Gesellschaft 1868, p. 182.

erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet habe. Allein da 2 Mol. Mercaptan die Elemente von 1 Mol. Schwefeläthyl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten, so bleiben die finalen Zersetzungsproducte des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Wassers, des Chlorwasserstoffs und der Schwefelsäure virtuel dieselben.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Allylsenföl.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Senföls *par excellence* gegen Schwefelsäure untersucht. Wie zu erwarten stand, wurden in diesem Falle genau dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei den Aethylsenföl. Unter Aufbrausen entbindet sich Sulfokohlenoxyd; der Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Die Reaction geht ausserordentlich glatt von statten; die Flüssigkeit wird kaum gebräunt; mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrat destillirt, liefert sie reichliche Mengen von reinem Allylamin. Es ist dieses wohl die schnellste und einfachste Darstellungsweise dieser interessanten Base. Das so gewonnene Allylamin wurde sowohl durch die Analyse des Platinsalzes, als auch durch die Darstellung des furchtbar riechenden *Allylformonitrils*, welches ich in einer anderen Abhandlung beschreiben werde, endlich durch Zurückverwandlung in Senföl nach der im Eingang dieser Arbeit erwähnten Methode identificirt.

Auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenyl- und Tolylsenföl erfolgt die Reaction in ähnlicher Weise; auch hier entwickelt sich Sulfokohlenoxyd, allein die Base bleibt in diesen Fällen nicht als schwefelsaures Salz, sondern in der Form einer Aminsulfosäure zurück:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N,SO_3 + CSO.$$

Endlich verwandeln sich auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologen und Analogen genau in demselben Sinne:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CS\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2SO_4 = 2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N,SO_3\right] + H_2O + CSO.$$

In Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolekül auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenföl.

Noch mag hier kurz das Verhalten des Aethylsenföls gegen Salpetersäure besprochen werden, obwohl nach den Erfahrungen, welche in den bereits beschriebenen Versuchen gemacht worden waren, über die Natur der Reaction kein Zweifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle tritt die Aethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in der Form von Aethylamin aus dem Moleküle aus, während der Kohlenstoff und Schwefel der Gruppe CS vollständig verbrannt als Kohlensäure und Schwefelsäure eliminirt werden. In genau derselben Weise verhalten sich die Homologen des Aethylsenföls und auch das Allylsenföl.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen bereits Angaben vor. Nach den Versuchen von Muspratt geht das Schwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpetersäure in Aethylsulfosäure

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}SO_3$$

über. Also Austritt der Aethylgruppe in Form einer Schwefelverbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung anderer chemischer Agentien, zumal der Alkalimetalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen isomerer Körper angestellt. Es sei hier nur der glatten Spaltung des Schwefelcyanäthyls unter dem Einfluss des Natriums in Cyan und Aethylbisulfid gedacht.

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ CN\end{matrix}\right\}S\right] + NaNa = 2NaCN + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2.$$

Die meisten dieser Versuche sind indessen noch nicht zum Abschluss gekommen, ihre Darlegung muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

XXXIV.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte.

(Fortsetzung von Bd. 92, p. 318.)

Im Anschluss an die frühere Abhandlung theilen Matthiessen und Foster folgende weitere Ergebnisse mit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 357).

1) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure.*

Wenn Opiansäure mit starker Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 110° erhitzt wird, findet folgende Zerlegung statt:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Opiansäure}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_5.$$

Die Vff. empfehlen zur Ausführung dieser Operation anstatt der sehr lästigen, oft Verlust herbeiführenden zugeschmolzenen Röhren, offene Flaschen und eine Schicht Paraffin auf der Flüssigkeit.

Da die Vff. die Opiansäure als das bimethylirte Substitut der bisher unbekannten normalen Opiansäure $C_8H_6O_5$ ansehen, so ist die obige Verbindung, $C_9H_8O_5$, das intermediäre Glied, und sie nennen sie deshalb *Methylnoropiansäure,* contrahirt aus Methylnormalopiansäure.

Diese Säure krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, schmilzt darin beim Erhitzen und verliert es bei 100° C., indem sie krystallinisch erstarrt. Sie scheint in weniger als $\frac{1}{4}$ Th. heissen Wassers, aber spärlich in kaltem sich zu lösen, dagegen leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkelblau, bei Zusatz überschüssigen Ammoniaks hellroth.

Das durch Wechselzersetzung bereitete Silbersalz fällt gallertartig und wird dann krystallinisch, es löst sich in

heissem Wasser, krystallisirt daraus beim Erkalten und besteht bei 100° getrocknet aus $C_9H_7AgO_5$.

Durch starke Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt, ebenso wenig durch Natriumamalgam.

Die Lösung der Säure in kaltem Wasser wird durch starke Salpetersäure sofort dunkel gefärbt, nachher wieder hell werdend setzt sie eine krystallisirte Nitrosäure $C_9H_7(NO_2)O_5$ ab. Diese enthält H_2O und verliert es bei 100° C.

2) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Meconin.*

Behandelt man ebenso wie oben angegeben das Meconin, so zersplittert es nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_4.$$

Letztere Verbindung kann als methylirtes Normal-Meconin betrachtet werden, deshalb nennen sie die Vff. *Methylnormeconin.* Sie krystallisirt wasserfrei in zwei- und eingliedrigen Prismen, löst sich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether. Gegen Eisenchlorid verhält sie sich wie die vorige Säure, Silbersalze reducirt sie; nach der Analyse des Barytsalzes scheint sie einbasig zu sein.

3) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure.*

Die früheren Angaben über die Entstehung der Untergallussäure und der Säure $C_8H_8O_4$ (dies. Journ. a. a. O.) bestätigen die Vff. und nennen letztere *Methyluntergallussäure.* Die Bereitung derselben gelingt am bequemsten durch 3tägige Digestion bei 100° unter Paraffinschicht und die Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie nur spärlich löslich ist. Man erhält sie in langen durchsichtigen Prismen wasserfrei. — Das Silbersalz besteht aus $C_8H_7AgO_4$. — Mit verdünnter Salpetersäure liefert sie eine Nitrosäure, $C_8H_6(NO_2)_2O_4 + H_2O$, die in zwei- und eingliedrigen Prismen (Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}0122 : 1 : 0{,}7156$) krystallisirt.

4) *Die verschiedenen Krystallformen der Hemipinsäure.*

Wenn die Hemipinsäure aus verdünnter Lösung bei freiwilliger Verdunstung anschiesst, enthält sie $^1/_2$ Mol. Wasser $C_{10}H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$ und bildet zwei- und eingliedrige Pris-

men mit dem Axenverhältniss a : b : c = 2,521 : 1 : 2,9597. Wenn sie aus übersättigter Lösung sich ausscheidet, enthält sie $1H_2\Theta$ und bildet ebenfalls monokline Prismen mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,5407 : 1 : 1,2620. Wenn sie aus erkaltender Lösung sich absetzt, enthält sie $2H_2\Theta$.

5) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Narcotin.*

Erhitzt man unter einer Paraffinschicht Narcotin mit starker Salzsäure im Wasserbad, so scheidet sich das Chlorid einer neuen Base als ölige dicke Masse aus, indem viel Chlormethyl entweicht:

$$C_{22}H_{23}N\Theta_7 + 2HCl = 2CH_3Cl + C_{20}H_{19}N\Theta_7.$$

Man sondert das Chlorid der neuen Base von der Salzsäure, löst es in Wasser und schüttet es in eine stark salzsaure Lösung, worauf ein Niederschlag entsteht. Es ist nämlich in verdünnter Salzsäure fast gar nicht, in reiner starker dagegen und in reinem Wasser leicht löslich.

Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure, 9 Th. Wasser), löst ihn hierauf in Wasser und setzt überschüssige Sodalösung hinzu, worin die neue Base sich löst, Narcotin aber nicht. Nachdem so etwaiges Narcotin entfernt ist, wird die Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt, die käsig ausgefällte Base gut gewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Fällt man nun die Lösung partiell durch Soda, so enthält der erste Niederschlag fast allen Farbstoff, das folgende Ausgefällte taugt zur Analyse.

Bei 100° getrocknet führen die Zahlen zur Formel $C_{20}H_{19}N\Theta_7 + {}^1/_2 aq$. Frisch gefällt ist die Base ein weisses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht in kohlensaurem Natron. Keines ihrer untersuchten Salze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) krystallisirt.

Das Chlorid darf nicht mit Wasser gewaschen werden, sonst zersetzt es sich. Es besteht aus $C_{20}H_{19}N\Theta_7HCl$.

Das Sulfat wurde bereitet durch Lösen der Base in Schwefelsäure (1 Th. und 3 Th. Wasser) und Ausgiessen in Wasser, Waschen des Niederschlags, Wiederlösen in heissem Wasser und Sammeln des successiv sich Abscheidenden. Es besteht aus $(C_{20}H_{19}N\Theta_7)_2S\Theta_4$.

Diese Base nennen die Vff. *Methyl-Nornarcotin*, weil sie ihrer Zusammensetzung nach als das methylirte Product eines normalen Narcotins, $C_{19}H_{17}NO_7$, erscheint. Ueber dieses und eine andere Base erfolgen später Mittheilungen.

XXXV.

Ueber die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}.

Die früher (dies. Journ. **104**, 45) erwähnten Versuche über die Oxydation der genannten Kohlenwasserstoffe hat C. Schorlemmer weiter fortgesetzt und theilt deren Resultate mit (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 372).

Es wurden die betreffenden Kohlenwasserstoffe in einer mit sehr langem Hals versehenen Flasche mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe auftraten, dann die Flüssigkeit in einer Retorte destillirt, um den unangegriffenen Kohlenwasserstoff zu entfernen, und schliesslich im Wasserbad erwärmt, so lange noch Salpetersäure entwich. Der syrupsdicke Rückstand setzte beim Erkalten eine krystallisirte Säure ab, die sich in Wasser unter Abscheidung eines gelben Oels löste. Am besten befreit man die Krystalle vom Oel durch Waschen mit kaltem Aether, worin sie sehr wenig, das Oel sehr reichlich sich lösen.

Die auf diese Weise aus dem *Octylhydrür* und *Diamyl* gewonnene Säure schmolz bei 180° und hatte alle Eigenschaften der *Bernsteinsäure.*

Die aus dem *Hexylhydrür* resultirende Säure war noch mit dem Oel verunreinigt und begann bei 120° zu schmelzen, hatte übrigens auch die Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Es wurden aus den Säuren ihre Kalk- und Silbersalze dargestellt. Das Kalksalz schoss in kleinen Nadeln an und enthielt

	aus Diamyl	aus Hexylhydrür	Ber.
Wasser . . .	9,8	9,4	10,3
Kalkerde . . .	32,6	33,3	32,3

Die aus den Kalksalzen bereiteten Silbersalze enthielten

	aus Hexylhydrür		aus Octylhydrür	aus Diamyl	Ber.
Silber	62,3	61,1	64,6	64,7	65,06

Das gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig, wird durch Kali verharzt, durch rauchende kochende Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches bei Wasserzusatz krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt es. Zur Analyse war nicht genug da. Ueberhaupt war die Ausbeute an Bernsteinsäure sehr schwach.

Bei jenem Process entstehen neben der Bernsteinsäure auch noch Nitrile und fette Säuren. Der Vf. hat nur die aus dem Diamyl entstehenden untersucht und schliesst aus dem Siedepunkt (230—235°), dass das Nitril Capronitril sei, die fetten Säuren aber nach den verschiedenen Silbersalzen aus einem Gemenge von Oenanthylsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Capronsäure bestanden.

Gleichzeitig hat der Vf. auch die Oxydationsproducte untersucht, welche der aus Petroleum dargestellte Amylalkohol liefert. Durch Behandlung mit Kalibichromat und Schwefelsäure giebt er ein saures Destillat, welches mit Soda neutralisirt ein neutrales Oel und Natronsalze der Valerian- und (etwas) Essigsäure liefert. Das neutrale Oel, wiederum der Oxydationsmischung ausgesetzt, gab ein bei 95—105° destillirendes Oel von angenehmen Fruchtgeruch, welches mit Natronbisulfit krystallisirte und nahezu die Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ besass. Der Vf. hält dies für ein Aceton, vermischt mit ein wenig Amylacetat, vermag aber über deren Entstehung keine Vermuthung aufzustellen.

XXXVI.

Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten.

Von

Dr. Perls,

Privatdocenten und Prosector am Pathologischen Institute zu Königsberg.

Unsere Kenntnisse von dem Ursprunge der im thierischen Körper normaler und abnormer Weise vorkommenden Pigmentirungen sind noch mangelhaft; jedoch waren die vielfachen in neuerer Zeit darüber angestellten Untersuchun-

gen nicht ganz unergiebig. Die genaueren mikroskopischen und mikrochemischen Beobachtungen von Bruch *) und Virchow **) haben unzweifelhaft dargethan, dass in sehr vielen, pathologischen, Fällen die Pigmentirungen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstehen; und es hat sich hauptsächlich in Folge dieses directen Nachweises die Ansicht, die jene beiden Forscher aussprachen, verbreitet, dass nämlich fast alle Pigmentirungen diesen Ursprung haben; eine Ansicht, welche durch die zahlreichen Untersuchungen des letzten Decenniums über die Entstehung des Gallenfarbstoffs aus Blutfarbstoff eine wesentliche Stütze erhalten hat. Als entschieden autochthon — d. h. an Ort und Stelle und ohne Umwandlung eines anderen Farbstoffs — entstehend werden im Allgemeinen nur jene Pigmentirungen angesehen, die von Fettanhäufungen herrühren und den einzelnen Fettmolekülen selbst zukommen. Auch auf die beiden intensivsten Pigmentirungen normaler Organe, das schwarze Lungen- (und Bronchialdrüsen-) pigment der Erwachsenen und auf das Melanin der Chorioidea des Auges wurde jene Anschauung übertragen. Sie entbehrt jedoch für das letztere eines jeden Beweises, während andrerseits das Vorkommen des Augenpigments bei Thieren mit weissem Blute, und der Umstand, dass man in dem Chorioideal-Gewebe stets nur das fertige schwarze Pigment sieht — selbst beim Zurückgreifen auf den embryonalen Zustand —, nie Uebergangsstufen, eher für eine autochthone Bildung (durch metabolische Thätigkeit der Zelle oder wie man es sonst nennen will) desselben spricht. Entschieden zurückweisen können wir jetzt aber jene Annahme, dass das gewöhnliche schwarze Lungenpigment umgewandelter Blutfarbstoff ist; die Beobachtungen von Zenker, Kussmann, Knauff etc. ***) haben auch in Deutschland gezeigt, was in England Pearson schon 1813 lehrte und namentlich von Thompson und Marshall aufrecht

*) Bruch, Unters. zur Kenntniss des körnigen Pigments. 1844.

) Virchow, die pathologischen Pigmente; Virchow's Archiv. Bd. **1. 1847.

***) Cf. Deutsches Archiv für klinische Medicin, Bd. **2**, 1866 und Virchow's Archiv 1867, **39**, 442.

erhalten wurde, dass dasselbe zum grössten Theile aus mit der Inspirationsluft in die Lungen hineingelangten Kohlen-, Eisen- etc. Partikelchen besteht. — Was die pathologischen Pigmentirungen betrifft, so liegen für deren Bildung folgende Möglichkeiten vor:

1) Sie entstehen autochthon, und zwar entweder als gefärbtes Fett (vielleicht auch Eiweisskörper), oder als wirkliche Pigmentkörper, analog dem Chorioideal-Pigmente;

2) durch Umwandlung vorhandener Farbstoffe, namentlich des Blutfarbstoffs und des Gallenfarbstoffs;

3) das Pigment ist von aussen eingeführt;

4) es bildet sich Schwefeleisen bei der Fäulniss der Gewebe, oder bei Entwicklung von HS im Darmkanal.

Die letzterwähnten Färbungen (durch FeS) bezeichnen wir nach dem Vorgange von J. Vogel *) als pseudomelanotische, und als charakteristische Reaction zur Unterscheidung derselben von den übrigen, eigentlichen Melanosen, empfahl Grohe **) die Fällung des Eisens durch Blutlaugensalz. In einer Mittheilung: „Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten" ***), zeigte ich, dass es falsch wäre, ein jedes Pigment, welches diese Reaction giebt, für Schwefeleisen zu halten, dass vielmehr eine ganze Gruppe wirklicher pathologischer Pigmente eisen-*oxyd*-haltig ist, und diesen Gehalt durch Bildung von Berliner Blau bei Gegenwart von Ferrocyankalium und freier Säure zu erkennen giebt.

Durch die, grösstentheils mikrochemisch angestellte, Untersuchung einer grossen Zahl verschiedener pigmentirter Gewebe, kam ich zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, dass diese Reaction — in ganz anderer Weise, als Grohe meinte — für gewisse Pigmente charakteristisch sein dürfte, und dass sie uns innerhalb gewisser Grenzen über den Ursprung derselben Aufschluss zu geben vermöchte. Durch zahlreiche Untersuchungen, die auf Herrn Prof. v. Recklinghausen's Ver-

---

*) Vogel, pathol. Anatomie des menschl. Körpers, 1845, p. 165.

**) Virchow's Archiv, Bd. 20.

***) Virchow's Archiv 39, 42.

anlassung von Kulenkampff *) angestellt sind, sind meine damaligen Angaben im Wesentlichen, ja was die einzelnen Fälle betrifft mit überraschender, und für die Brauchbarkeit der Reaction besonders sprechender Uebereinstimmung, bestätigt worden.

Es ergab sich nämlich, dass — abgesehen von der 3. und 4. Classe der pathologischen Pigmentirungen, die keiner weiteren Besprechung bedürfen — alle jene pathologischen Pigmente, die mikroskopisch aus kleinen rundlichen Körnern von goldgelber bis schwarzer Farbe bestehen, und die wir als „*körniges* Pigment" bezeichnen, überall dann die Reaction deutlich gaben, wenn ihre Entstehung aus ergossenem oder stagnirtem Blute aus anderen Gründen klar war, namentlich bei chronischen mit Blutergüssen verbundenen Entzündungen; dass dagegen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstandene Färbungen die Reaction nicht gaben, wenn der Farbstoff noch nicht die körnige Beschaffenheit angenommen hat, oder wenn das Mikroskop — oft erst bei starker Vergrösserung — zeigt, dass er aus Hämatoidinkrystallen bestand. Die blaue Färbung trat fast immer in den betreffenden Fällen sehr scharf ein, und man konnte unter dem Mikroskop, während die Reaction vor sich ging, genau beobachten, welche Moleküle derselben unterliegen; Alkalien zersetzen den blauen Niederschlag augenblicklich, Oxalsäure löst ihn nicht. Dieses letztere negative Verhalten glaube ich jetzt durch das Vorhandensein von Eiweisskörpern in dem blauen Niederschlage erklären zu können. Setzt man nämlich zu einer alkalischen Eiweisslösung Ferrocyankalium, Eisenchlorid und Salzsäure, so ist der entstehende Niederschlag umsoweniger in Oxalsäure löslich, je reichlicher die relative Eiweissmenge darin ist; hat man aus jener Eiweisslösung das Eiweiss durch Eisenchlorid und Salzsäure gefällt und diesen Niederschlag durch Zusatz von Ferrocyankalium blau gefärbt, so nimmt Oxalsäure das Berliner Blau gar nicht aus demselben auf.

Diejenigen Fälle ferner, in welchen die Reaction am *kör-*

*) Kulenkampff, über den Nachweis von Eisen in verschiedenen Pigmenten. Inaug.-Dissert. Würzburg 1868.

nigen Pigmente nicht eintrat, waren durchweg solche, in denen entweder eine andere Abstammung als aus Blutfarbstoff (aus Gallenfarbstoff, pigmentirtes Fett) als sicher anzunehmen ist, oder mindestens die Abstammung aus Blutfarbstoff durchaus nicht bewiesen ist. Zu diesen letzteren rechne ich namentlich das Pigment der melanotischen Geschwülste, sowie nach dem Obigen das der Chorioidea; an beiden haben wir eine Reaction erhalten (Kulenkampff fand auch das Chorioidealpigment eines 2 Zoll langen Kaninchenembryo reactionslos). Ich möchte daher auch das Pigment der melanotischen Geschwülste vorläufig als autochthones bezeichnen, bemerke jedoch, dass natürlich auch in einer melanotischen Geschwulst aus gelegentlichen Blutextravasaten reactionsfähige Pigmente entstehen können; in der Chorioidea habe ich ein gleichzeitiges Bestehen beider Pigmentformen erst kürzlich beobachtet. Ebenso dürfte nach unseren Beobachtungen das bei der Bronzekrankheit auftretende Pigment als autochthones zu betrachten sein.

Dass nun farbige Fette, Gallenfarbstoffe und Hämatoidinkrystalle die Berliner-Blau-Reaction nicht geben, ist natürlich, da sie eisenfrei sind. Das Melanin der Geschwülste und der Chorioidea ist dagegen eisenhaltig; dass es nichtsdestoweniger an Blutlaugensalz das Eisen nicht abgiebt, diese Eigenschaft theilt es mit dem Hämoglobin des Blutes *), und auch für dieses muss es noch ferner dahingestellt bleiben, ob die Reactionslosigkeit darauf beruht, dass das Eisen metallisch, als Elementarbestandtheil, darin enthalten ist, oder als Eisenoxyd, aber in einer eigenthümlich festen Verbindung. In den Pigmenten, die die Reaction geben, ist es entschieden als Eisenoxyd vorhanden. Kulenkampff **) meint zwar: „Endlich giebt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Eisenreaction, wie mir scheint, vorläufig noch gar keinen Aufschluss, weder über die Rolle, welche das Eisen bei der Pigmentbildung spielt, noch über die Natur der chemischen Verbindung, in der es an den Pigmenten haftet. Höchstens

*) Cf. meine Angaben, a. a. O. p. 44.

**) a. a. O. p. 24.

kann man sagen, dass sie eine weniger feste sein muss als die mit dem Hämoglobin. Dagegen ist kaum nothwendig, es sich in der Form von Eisen-*Oxyd* zu denken, wie Perls das gethan zu haben scheint." (Gethan hat!) „Denn die Reaction würde auch wohl eintreten, wenn es etwa als metallisches Eisen gebunden wäre." Doch ist diese Bemerkung nicht genügend überlegt. Würde erst während der Reaction die Oxydation — und Eisenoxyd muss doch dazu vorhanden sein — des Eisens stattfinden, so müsste erstens das rothe Blutlaugensalz kräftiger wirken als das gelbe, da zunächst Eisenoxydul entstände; ich habe aber schon am Schlusse meiner ersten Mittheilung bemerkt, „in manchen Fällen, in denen das gelbe Blutlaugensalz wirksam war, war es allerdings auch das rothe, letzteres zuweilen auch in grösserer Ausdehnung; aber es ist mir kein Fall vorgekommen, wo das rothe Salz wirksam war bei Unwirksamkeit des gelben;" und ich habe erst kürzlich wieder Gelegenheit gehabt, an einer hämorrhagisch entzündeten Cystenwand zu beobachten, wie das Pigment auf Ferridcyankalium kaum reagirte, auf Ferrocyankalium augenblicklich und stark. Zweitens aber müsste man während der Einwirkung des Reagens eine Gasentwicklung bemerken; ich habe dieselbe aber nur selten beobachtet, und zwar wenn Kalksalze vorhanden waren, wo sich also nicht H sondern CO_2 entwickelte; und ebenso schreibt Kulenkampff betreffs einer Gasentwicklung nur (S. 17): „Conc. HCl wandelte die schwarzen Massen rasch in gelbe um..... Stellenweise entwickelten sich dabei Gasblasen, und einmal schossen am Rande des Schwarzen lange Nadeln (Gypskrystalle) an. (Etwas Aehnliches beobachtete ich ausserdem nur noch zweimal in anderen Organen)." Nehmen wir nun an, dass das Eisen im Blutfarbstoff metallisch enthalten ist, so dürfte es sich also bei des letzteren Umwandlung zu körnigem Pigment um eine Oxydation handeln; und als Bedingung für die Bildung krystallinischen Pigments (Hämatoidins) dürften wir die Möglichkeit der vollständigen Abtrennung des gebildeten Eisenoxyds anzusehen haben. Für jedes reagirende körnige Pigment können wir annehmen, dass es direct aus Blutfarbstoff entstanden ist, wenn wir Ein-

führung eisenhaltiger Stoffe von aussen und Schwefeleisenbildung ausgeschlossen haben, und vorausgesetzt, dass nicht auch das Melanin der Chorioidea und der melanotischen Geschwülste gelegentlich eine ähnliche Umwandlung mit Freiwerden von Eisenoxyd erfahren kann (wovon ich bisher nichts beobachtet habe, obwohl ich darauf achtete). Jedes nicht reagirende körnige Pigment möchte ich dagegen als nicht direct aus Blutfarbstoff, sondern entweder aus Gallenfarbstoff (und damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus Fetten, oder autochthon entstanden ansehen. Diese letztere Bezeichnung „autochthon", um noch einmal darauf zurückzukommen, betrachte ich nur als eine vorläufige, vor weiterer Kenntniss des Vorgangs brauchbare; die Möglichkeit, dass auch das Melanin einmal als Abkömmling des Hämoglobins nachgewiesen wird, ist gewiss nicht abzustreiten, nur muss dann der Modus der Umwandlung — ebenso wie ja auch der uns unbekannte der Gallenfarbstoffbildung — ein anderer sein, als der für jene reactionsfähigen Blutpigmente, namentlich durch Virchow nachgewiesene.

XXXVII.

Einwirkung der salpetrigsauren Salze auf das Blut.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Gamgee folgendes mit (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 339).

Unter dem Einfluss salpetrigsaurer Salze färbt sich arterielles Blut chocoladebraun. Gleichzeitig werden die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach und ein neuer Streifen an derselben Stelle, wo der des sauren Hämatins liegt, tritt auf. Zusatz von Ammoniak zu solchem Blut führt die rothe Farbe wieder zurück und giebt Anlass zu einem neuen Spectrum, in welchem die normalen Blutstreifen wieder besser sichtbar sind, jedoch begleitet von einem schwachen und verwaschenen Absorptionsstreifen im Orange. Daraus schliesst der Vf., dass die durch das Ammoniak hervorgerufene Aenderung des optischen Verhaltens nicht auf einer Zersetzung des durch die Nitrite gebildeten Körpers beruhe,

denn bei Neutralisirung der ammoniakalischen Flüssigkeit kehrt das ursprüngliche Spectrum wieder. Wenn Schwefelammon oder Eisenoxydullösung zu einem Blut gesetzt wird, welches mit Nitriten behandelt war, so verschwindet der Effect von deren Wirkung und die Flüssigkeit zeigt das Spectrum des oxydirten Blutfarbstoffs auch bei völligem Ausschluss atmosphärischer Luft. Die fortgesetzte Wirkung der reducirenden Substanz führt dann zur Reduction des Blutfarbstoffs, welcher mit Luft geschüttelt wiederum das normale Blutspectrum darbietet. Es scheint demnach, als ob Nitrite den Blutfarbstoff nicht zersetzen, noch auch den mit ihm lose verbundenen Sauerstoff austreiben.

Das mit Nitriten behandelte Blut absorbirt weit weniger Sauerstoff als das normale Blut.

Wenn mit Luft geschütteltes Blut mit Nitriten behandelt und hernach mit Kohlenoxyd eine Zeitlang geschüttelt wird, so enthält das hierauf analysirte Gas keinen Sauerstoff. Bei diesen Versuchen bediente sich der Vf. Sprengel's Quecksilberpumpe, mittetst deren beim Kochen im Vacuo die Gase aus dem Blut innerhalb 25—30 Minuten zu entfernen sind. Es zeigte sich, dass auf diese Weise das mit Nitriten behandelte Blut beim Kochen im Vacuo sehr viel weniger Sauerstoff ausgab und in dem Maasse weniger, je länger die Behandlung mit Nitriten stattgefunden hatte.

Obwohl das mit Nitriten behandelte Blut bis zu einem grossen Belang sein Vermögen Sauerstoff zu absorbiren eingebüsst hat, behält es doch die Eigenschaft des normalen Bluts, atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisiren. Denn es reagirt auf Guajakpapier und entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften des Bluts beruhen auf der Bildung von Verbindungen des Nitrits mit Oxyhämoglobin. Diese Verbindungen besitzen, mit Ausnahme der des Silbernitrits, dieselbe Farbe, Krystallform und dasselbe Spectralverhalten. Der Vf. stellte dergleichen Verbindungen dar mit Natron-, Kali-, Silber- und Amyläthernitriten und beobachtete, dass die Menge des mit Oxyhämoglobin in Verbindung tretenden Nitrits beträchtlich variirt.

Man kennt bis jetzt Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, welche untereinander isomorph sind. In jeder dieser Verbindungen hat augenscheinlich das sauerstofffreie Hämoglobin je 1 Mol. der drei Gase gebunden und die Verbindung mit Sauerstoff ist am wenigsten, die mit Stickoxyd am meisten beständig. Alle diese, besonders die Sauerstoffverbindung, stehen an der Grenzlinie von chemischen und physikalischen Vereinigungen, was man so Molekularverbindungen zu nennen pflegt. Wie andere dieser Art schwanken sie in ihrer Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen und werden von Umständen beeinflusst, die keine Einwirkung auf wirklich chemische Verbindungen ausüben.

Dass ein Körper von so complicirter Molekularstructur wie Hämoglobin zahlreiche Anhaftungspunkte darbietet, um sich mit solchen Stoffen wie Nitriten zu verbinden, ist nicht unwahrscheinlich, ebensowenig ist es auffallend, dass hier wie in anderen ähnlichen Fällen von Molekularverbindungen, z. B. denen der Salze mit Krystallwasser, des Zuckers mit Basen, des Eiweisses mit Metalloxyden, der zusammengesetzten Ammoniake mit Jod etc. die Menge des zum Hämoglobin hinzugetretenen Stoffs innerhalb weiter Grenzen wechselt.

Die Versuche Hoppe-Seyler's und Preyer's, obwohl in einigen Punkten abweichend, scheinen zu beweisen, dass auch Cyanwasserstoff sich mit Oxyhämoglobin zu verbinden im Stande ist, und zwar zu einem isomorphen Körper, der jedoch ein anderes Spectralverhalten darbietet und keinen Sauerstoff zu absorbiren vermag. Dieser Körper scheint auch nicht atmosphärischen Sauerstoff ozonisiren zu können, was befremdlich ist, da die anderen Verbindungen mit Kohlenoxyd, Nitriten u. s. w. dies zu thun im Stande sind.

XXXVIII.

Ueber Tetraphosphorsäureamide.

Im Nachstehenden theilen wir die Angaben J. H. Gladstone's über einige Amide mit, welche, so viel man weiss, nur durch Einwirkung von Wasser auf die Amide des Phosphoroxychlorids entstehen (Journ. Chem. Soc. [2] 6, p. 261).

Die weisse Masse, welche durch Sättigung von $PCl_3\Theta$ mit trocknem Ammoniakgas sich bildet, löst sich bis auf ein wenig Pyrophosphotriaminsäure vollständig in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung bald eine klebrige Flüssigkeit, bald eine halb feste, bald eine flockige Substanz und diese enthält mehr als zwei verschiedene Verbindungen. Für die flüssige und die halbfeste Verbindung glaubt der Vf. bestimmte Formeln aufstellen zu können.

Die flüssige Verbindung, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederfällen mittelst Weingeist gereinigt, ist im Vacuo schwer von allem Wasser zu befreien und zerfällt durch kochende Salzsäure in gewöhnliche Phosphorsäure und Salmiak. Die Atome von P und N stehen in dem Verhältniss von 4 : 5, darum gebührt ihr die Formel $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$. Sie verbindet sich mit Ammoniak zu einer in Alkohol unlöslichen Flüssigkeit und giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, in denen jedoch immer weniger als 5 At. Stickstoff enthalten sind. Es scheinen daher die Elemente des Ammoniaks weniger fest gebunden zu sein und da schon kalte Kalilauge in der Lösung Ammoniakgeruch veranlasst, so glaubt der Vf. sie als ein saures Ammoniumsalz von der Formel $P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$ ansehen zu dürfen.

Als diese flüssige Säure ein Jahr lang unter Weingeist gestanden, schossen Krystalle an, die das Ammoniaksalz einer unbekannten Säure enthielten, aber beim Lösen und Abdampfen sich in gewöhnliches phosphorsaures Ammoniak verwandelten.

Die *feste Säure* erhält man, wenn die flüssige Verbindung mit einem Metallsalz gefällt und der Niederschlag durch eine Säure zerlegt wird. Aber zweckmässiger ist es, das Gemisch der Säuren mit grossem Ueberschuss einer Mineralsäure zu

versetzen, mit Alkohol zu fällen und diese Operation so oft zu wiederholen, bis die flockige Substanz immer spärlicher in Wasser löslich und getrocknet ganz zerreiblich wird. Dieses ist ein Zersetzungsprocess, wie der erste, und liefert eine Verbindung von der Formel $P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt sich diese Verbindung aus dem flüssigen Säuregemenge darstellen. Die Art der Entstehung ist so zu veranschaulichen

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + HCl = NH_4Cl, 2H_2\Theta, P_4N_4H_{10}\Theta_9$ (Tetraphosphotetraminsäure),

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + KH\Theta = NH_3, 3H_2\Theta, P_4N_4H_9K\Theta_9$ (Kalisalz der Tetraphosphotetraminsäure),

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + 2H_2\Theta = P_4N_4H_9(NH_4)\Theta_9$ (Ammoniaksalz der Tetraphosphotetraminsäure).

In Wirklichkeit finden aber auch secundäre Zersetzungen nebenher statt, z. B.

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + HCl = NH_4Cl, H_2\Theta, 2(P_2N_2H_6\Theta_5)$ = Pyrodiaminsäure, auch

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + 2H_2\Theta = P_2N_2H_6\Theta_5 + P_2N_3H_7\Theta_4$ = Pyrodi- + Pyrotriaminsäure.

Das Endresultat ist wahrscheinlich das Zerfallen in Ammoniak und Pyrophosphorsäure, die durch Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht.

Die feste Tetraminsäure verbindet sich mit Basen und kann davon unverändert abgeschieden werden. Das Ammoniumsalz ist fest und durch Alkohol fällbar. Es scheint zweierlei Ammoniaksalze zu geben. Eben so zwei Silbersalze, von denen das eine weiss, das andere gelblich ist. Letzteres hat die Zusammensetzung $P_4N_4H_4Ag_6\Theta_9$.

Eine *in Wasser unlösliche* Verbindung, vom Vf. *Tetraphosphopentazotsäure* genannt, entsteht, wenn Phosphoroxychlorid mit Ammoniak schnell gesättigt und eine Zeitlang über 200° C. erhitzt wird. Wasser hinterlässt alsdann die Verbindung $P_4N_5H_9\Theta_7$, welche sowohl von selbst allmählich, als auch durch Kochen mit Wasser sofort in andere Aminsäuren zerlegt wird.

Von dieser Säure hat der Vf. das Ammoniumsalz,

$P_4N_5H_8(NH_4)\Theta_7$, das Kaliumsalz, $P_4N_5H_5K\Theta_7$, auch das Kupfer-, Blei- und Silbersalz untersucht, letztere drei stimmen nicht mit der Formel der Säure überein, das aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällte gelblichbraune Silbersalz hat vielmehr die Formel $P_4N_4H_4Ag_2\Theta_7$.

Die Tetraphosphopentazotsäure kann aus ihren Salzen nicht wieder durch Säuren abgeschieden werden, ohne dass sie sich in Tetramin- und Diaminsäure zerlegt.

Schliesslich bemerkt der Vf., dass die Untersuchung über diese Verbindungen noch sehr unvollständig sei und dass es selbst zweifelhaft erscheine, ob die P_4N_5 enthaltenden Substanzen nicht Gemenge sind.

Die theoretischen Ableitungen versinnlicht der Vf. in folgender Weise.

Die früher erörterten Säuren haben die Constitution

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Pyrophosphorsäure}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Pyrophosphodiaminsäure}}.$$

Letztere entsteht aus dem niedrigeren Amid des Phosphoroxychlorids durch zwei vielleicht gleichzeitig verlaufende Processe bei Einwirkung von Wasser:

$$2P(NH_2)Cl_2\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta,$$

$$\left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)H\Theta\Theta\\P(NH_2)H\Theta\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Es können ferner 2 Atome des niedrigeren Chloramids sich mit Wasser so umsetzen:

$$2\left(\left.\begin{matrix}P(NH_2Cl\Theta\\P(NH_2Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

und die letzte Verbindung giebt mit Wasser 2HCl und Tetraphosphotetraminsäure, d. h.

$$P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Letztere kann auch aus dem höher amidirten Oxychlorid so bereitet werden:

$$2P(NH_2)_2Cl\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta;$$

$$2\left(\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta =$$

Hypothetisches Hexamid, welches durch Aufnahme von $2H_2\Theta$ in $P_4(NH_2)_4(NH_4)\Theta_9$ d. h. tetraphosphotetraminsaures Ammonium übergeht. Diese Tetrasäure aber muss das 4. Amid der Säure Fleitmann's und Henneberg's $P_4(H\Theta)_6\Theta_7$ sein.

Aus dem Hexamid kann man ferner die Entstehung von $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$ ableiten, wenn man zu jedem Phosphoratom $H_2\Theta$ addirt, und die Entstehung von $P_4N_5H_9\Theta_7$, wenn man zum Hexamid HCl addirt und von der Summe NH_4Cl abzieht. Endlich geht $P_4N_5H_9\Theta_7$ durch Silbernitrat unter Entweichung von NH_3 in die Verbindung $P_4(NH_4)Ag_2\Theta_7$ über.

Aus dem Bisherigen resultiren für die Phosphorsäuren folgende rationelle Formeln:

Gewöhnliche Phosphorsäure . . . . . $P(H\Theta)_3\Theta$,

Metaphosphorsäure . . . . $P\left(\begin{matrix}H\Theta\\\Theta\end{matrix}\right)\Theta$,

Pyrophosphorsäure . . . . $\left\{\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$,

Fleitm.-Henneb. Tetraphosphorsäure . $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(H\Theta)\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$.

XXXIX.

Ueber das Verschlucken von Gasen durch Metalle.

Die neueren Versuche Th. Graham's über diesen Gegenstand haben bemerkenswerthe Thatsachen zu Tage gefördert (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 103, p. 422).

Wenn eine Zinkplatte in verdünnter Schwefelsäure steht, so verschluckt sie von dem an ihr frei werdenden Wasserstoff nichts, bringt man aber dazu ein dünnes Palladiumblech und zwar in Berührung mit dem Zink, so saugt das Palladium bei 12° C. in 1 Stunde sein 173faches Volum an Wasserstoff in sich auf. Noch auffälliger wurde die Absorption, wenn man Palladium zur negativen Elektrode in einer sechszelligen Bunsen'schen Batterie mit angesäuertem Wasser machte; dann erschien in den ersten 20 Secunden gar kein Wasserstoff und schliesslich hatte das Palladium sein 200,4-faches Volum Wasserstoff aufgenommen.

Obwohl das Gas das Palladium ganz durchdrungen haben muss, so hat ersteres doch gar keine Neigung das Metall zu verlassen, denn eine so beladene Palladiumplatte, gewaschen, mit einem Tuch abgerieben und in ein luftleeres Glas eingeschmolzen, hatte nach 2 Monaten nicht eine Spur Gas abgegeben, das Vacuum war vollständig geblieben. Erst bei 100° und darüber wurden 333 Vol. abgegeben. Ferner drang durch einen hohlen Palladiumcylinder, der als negative Elektrode diente, keine Spur Wasserstoff ins Innere, obwohl man letzteres durch einen Sprengel'schen Aspirator evacuirte.

Augenscheinlich ist der verschluckte Wasserstoff kein Gas mehr, wie man auch seinen physikalischen Zustand sich vorstellen möge.

Der absorbirte Wasserstoff wird leicht vom Palladium abgegeben, sobald man dessen Stellung in der Batteriezelle umkehrt, und an der Atmosphäre wird das Metall manchmal heiss in Folge der Oxydation des Wasserstoffs.

Platin nimmt in einer voltaischen Zelle etwa sein 2,19-faches Volum Wasserstoff auf und verliert es auf ähnliche Weise wie Palladium, durch Hitze kurz unter der Rothgluth, leicht durch Umkehrung in der Zelle.

Weiches Eisen nimmt in verdünnter Säure 0,57 Vol. Wasserstoff auf und dieses entweicht selbst im Vacuo erst nahe bei Rothgluth. Es lässt sich schliessen, dass Eisen in der Kälte nicht vom Gas durchdrungen wird.

Positive Elektroden nehmen niemals Sauerstoff auf. Ein Platinblech, welches als solche mehrere Stunden gedient

hatte, gab beim Erhitzen im Vacuo eine Spur Kohlensäure, keinen Sauerstoff.

Die bekannte Eigenschaft des Platinschwamms, Wasserstoff zu entzünden, scheint nur vom Einfluss des Metalls auf den verschluckten Wasserstoff abzuhängen. Der Wasserstoff scheint polarisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich erhöht zu sein. Wenn man das Gasmolekül des Wasserstoffs als Association zweier Atome betrachtet, so ist es die Anziehung des Platins zum negativen Atome, welche letzteres an das Platin kettet, es ist die Tendenz zur Bildung eines Platinhydrürs vorhanden. Demnach ist das Wasserstoffmolekül polarisirt, d. h. mit seinem positiven Atom nach auswärts gekehrt und dieses hat eine lebhaftere Affinität zum Sauerstoff. Allerdings sind die beiden Atome Wasserstoff untrennbar ein Molekül, aber man kann sich denken, dass ein solches weggenommenes Atom durch ein anderes von nebenliegenden Molekülen ersetzt wird. Man muss nur annehmen, dass ein Paar neben einanderliegender Wasserstoff-Moleküle zusammen auf ein einziges Molekül des äusseren Sauerstoffs wirken.

Auf ähnliche Weise erklärt sich die katalytische Wirkung des Platins gegen Alkohol, Aether u. s. w.

Das Schmiedeeisen enthält von seiner Bereitung her eine ziemliche Menge Kohlenoxyd verschluckt (es kann bis zu 4 Vol. aufnehmen, weit mehr als vom Wasserstoff). Befreit man es von diesem Gas und lässt durch ein Eisenrohr ins Vacuum Kohlenoxyd treten, so passirt durch das Rohr von 1,7 Mm. Dicke nicht merklich an Gas, bis die Temperatur die volle Rothgluth erreicht hat, dann gehen pro Minute 0,284 C.C. durch den Quadratmeter.

Palladiumschwamm nahm 655 Vol. Wasserstoff auf und gab nichts davon im Vacuo ab, bis die Temperatur nahe auf 100° gebracht wurde. Gehämmertes Palladium nahm ebenso viel auf. Am wirksamsten aber ist dieses Metall, wenn es aus seiner Chloridlösung (mit 1,6 p.C.) durch den Strom in Gestalt von compactem Metall gefällt wird. Eine einzige Zelle schlägt es in glänzenden Blättern auf dünnem Platindraht nieder, von welchem sie nach einiger Zeit abfallen.

Die dem Platin zugekehrte Seite ist weiss metallglänzend, die andere Seite matt dunkel wie Arsen. Solches Palladium enthält keinen verschluckten Wasserstoff; erhitzt man es auf 100° in Wasserstoff und lässt es darin 1 Stunde erkalten, so nimmt es 982,14 Vol. Gas (bei 11° C. und 756 Mm. gemessen) auf. Das ist die grösste Menge absorbirtes Gas. So beladenes Palladium hatte (1,0020 Grm.) an Wasserstoff (0,0073) für 100 Th. der Verbindung 99,277 Palladium und 0,723 Wasserstoff = 1 Aeq. Pd + 0,772 Aeq. H (Pd = 106,5, H = 1). Der Vorstellung einer chemischen Verbindung zwischen beiden steht mancherlei entgegen. Zunächst sieht man keine äusserliche Veränderung am Metall, wie andere Hydrüre zeigen. Man kann aus Palladium ein Hydrür bereiten, wenn man das angesäuerte Sulfat desselben mit unterphosphorigsaurem Natron fällt. Dieses Hydrür ist schwarz pulverig und entwickelt schon bei 0° viel Wasserstoff, indem es schwarzes Palladiumpulver hinterlässt und was sehr auffällig ist, dieses Palladium enthält keinen verschluckten Wasserstoff und absorbirt auch nachmals in Wasserstoff erhitzt keine merkliche Menge des letzteren.

Der Vf. neigt zu der Ansicht, dass dem Durchgang von Wasserstoff durch eine Metallplatte stets die Condensation oder Verschluckung des Gases vorangegangen sein muss; aber die Schnelligkeit des Durchdringens steht nicht im Verhältniss zu dem verschluckten Gasvolum; sonst müsste Palladium mehr bei niederer als bei höherer Temperatur durchdringbar sein.

Eine Mischung von gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Kohlensäure wurde durch ein Palladiumrohr von 3 Mm. lichtem Durchmesser und 0,3 Mm. Wandstärke durchgetrieben. Die Aussenfläche des Rohrs, die im Vacuo sich befand, liess in Rothgluth 1017,54 C.C. reines Wasserstoff pro Minute und Quadratmeter Fläche durchschwitzen. Noch schneller war der Durchgang durch ein Palladiumrohr von 1 Mm. Dicke bei einer dem Schmelzpunkt des Goldes nahen Temperatur, nämlich 3992,2 C.C. pro Minute und Quadratmeter, dagegen für 265° C. nur 327 C.C. pro Minute und Quadratmeter. In derselben hohen Temperatur passirten nur 1,86 C.C. Kohlensäure

pro Minute und Quadratmeter, d. h. $^1/_{20000}$ von der Wasserstoffmenge.

Eine Kautschuckplatte von 0,1 Mm. Dicke, die mit Wasserstoff imprägnirt ist, verliert das Gas gänzlich beim Aussetzen an die Luft auch nur während eines Augenblicks; eine Röhre von 2 Mm. Dicke, durch welche 1 Stunde lang Gase geleitet werden, hält von Wasserstoff 0,0113 Vol., von Kohlensäure 0,220 Vol. zurück. Dagegen geht der Wasserstoff schneller hindurch als die Kohlensäure, nämlich in dem Verhältniss von 1 Wasserstoff zu $2^1/_2$ Kohlensäure. Der Diffusionsunterschied dieser Gase ist aber 1 Kohlensäure: 4,7 Wasserstoff. Der schnelle Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck erklärt sich theilweis durch die Schnelligkeit, mit welcher das Gas an die eine Fläche des Blatts antritt und von der andern Fläche fortgeschafft wird vermittelst Gasdiffusion. Andererseits gehen beide Substanzen durch den Kautschuck vermöge ihrer Diffusion als Flüssigkeiten, und wenn man annimmt, flüssiger Wasserstoff habe ein ebenso viel mal grösseres Diffusionsvermögen gegenüber der flüssigen Kohlensäure, wie die Gase unter einander, so ist der rapide Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck leicht erklärt.

Diese flüssige Diffusion mag auch beim Durchgang des Wasserstoffs durch weiche Metalle wie Palladium in hoher Temperatur eine Rolle spielen.

Ausser für Wasserstoff und Kohlenoxyd scheinen die Metalle für andere Gase kein merkliches Durchdringungsvermögen zu besitzen.

XL.

Salpeterbildung in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens.

Ueber diesen Gegenstand theilt W. J. Palmer, ein Arzt in der bengalischen Armee, folgendes mit. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 318.)

Eine Menschenkaste, Sorawallahs genannt, macht es zu ihrem Lebensberuf, Salpeter zu sammeln und ihn theils zu

localem Gebrauch (Frostmischungen), theils für den Export zu verkaufen.

Der Sorawallah geht rings um das Dorf und prüft die schmalen oberflächlichen Abzugskanäle, welche aus Oeffnungen in dem Erdwall herauskommen, der gewöhnlich die Wohnungen und Kuhställe der Eingeborenen umgiebt. Wenn er einen dünnen schleierähnlichen krystallinischen Fleck an oder auf dem schwarzen Rand jener kleinen Abzugskanäle entdeckt, so weiss er, dass an oder nahe unter der Oberfläche der ganzen Umgebung viel Salpeter vorhanden ist, und dann schabt er eine ganz dünne Oberflächenschicht ab und trägt sie zu seinem Manufacturplatz. Hier laugt er in irdenen Gefässen die Erde mit Wasser oder auch mit Mutterlauge früherer Operationen aus, giesst die gesättigte Lösung in unglasirte flache Thonschaalen und lässt sie im heissen Wind und Sonnenstrahlen verdunsten. Die angeschossenen Salpeterkrystalle werden ein- oder zweimal umkrystallisirt, die Mutterlauge weiter verdampft und daraus Kochsalz gewonnen. Von Woche zu Woche, von Jahr zu Jahr, ja von Generation zu Generation sammelt der Sorawallah an derselben Stelle, und die Erzeugung von Salpeter findet stets statt, so lange der Ort bewohnt ist, auch in abnehmender Menge noch einige Jahre, nachdem er verlassen ist. Der Zwischenraum zwischen jeder neuen Sammlung wechselt je nach verschiedenen Localitäten und Jahreszeiten zwischen 1, 7, 10 und mehr Tagen.

Der Salpeter findet sich in den von den Gebirgsketten am weitesten entfernten Ebenen am reichlichsten. Hier besteht der Boden aus einem sehr gleichförmigen Alluvium oder Flusssand, welcher bis auf 200 Fuss Tiefe nur hier und da mit dünnen Thonlagern (ehemaligen Flussbetten) und noch seltner mit sogenannten Kunkurs durchsetzt ist. Diese sind zerreibliche steinige Knoten, aus Sand, mit einer Hülle von kohlensaurem Kalk umgeben, bestehend; sie enthalten 15—70 p.C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ *). Die Betten des Kunkur liegen in hori-

*) Die Kunkur-Lager sind die einzige steinige Formation auf 100 Meilen längs des linken Gangesufers und die einzige Quelle für Kalk in den Ebenen Indiens. Es scheint, als ob ihre Entstehung auf

zontaler Fläche 1—20 Fuss tief, sind 6 Zoll bis 4 Fuss dick, 1—4 Yard breit und erstrecken sich von 1 bis mehrere Meilen Länge. Nur wo diese Lager sich finden, und wo das Niveau der natürlichen Gewässer 20—40 Fuss unter der Bodenoberfläche steht, ist reichlich Salpeter vorhanden.

In dem Salpeter erzeugenden Indien fällt 8 Monate des Jahres kein Regen, in den anderen 4 Monaten herrschen tropische Gewitterstürme abwechselnd mit sengender Sonne. Der herabstürzende Regen schwemmt die Oberflächenschicht der Erde meist in benachbarte Ströme, aber etwas zieht sich in verschiedene Erdtiefe hinab, um nachher durch die Sonne wieder mit dem von ihm Gelösten an die Oberfläche zu kommen. Die grössere Menge Salpeter sammelt man in der Regenzeit, obwohl in dieser sehr viel fortgewaschen werden muss.

Diese Theile Indiens sind dichter bevölkert als England. Die Dörfer sind gross und bestehen fast nur aus Erdhütten, umgeben von einem Erdwall, der in der Regel die Wohnungen einer ganzen Familie (Onkel, Tanten sammt Zubehör) einschliesst. Die einzigen Abzugskanäle sind die oben erwähnten, und die einzigen darin abziehenden Flüssigkeiten sind Urin und das wenige überschüssige Wasser, was zum Trinken oder Küchengebrauch ins Haus gebracht war. Alles was gewaschen werden muss, bringt man zu einem benachbarten Fluss; aller gröbere Abgang wird in ein, schon beim Bau des Hauses angelegtes Erdloch geworfen. Excrementenverunreinigung kommt nicht vor, denn alle Familienglieder gehen täglich in der Morgendämmerung in die Gebüsche oder auf das Feld und düngen daselbst ihr Land, nur der Urin des übrigen Tages geht in den kleinen offenen Abzugskanal; Kuhdünger wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und zum Brennen benutzt.

Die Abzugskanäle münden auf einem kleinen offenen Platz, wo die Flüssigkeit sich verbreitet und schnell von der Sonne aufgetrocknet wird. Hier wird auch die tägliche

---

der Anwesenheit eines mit kohlensaurem Kalk geschwängerten Wassers beruht, welches in der heissen Jahreszeit nach oben gesaugt wird, hier seine Kohlensäure verliert und den Kalk mit Sand verkittet absetzt.

Holzasche hingeworfen; die Abgänge von der Pflanzennahrung dieses Volks verschlingen gierig die Hunde, Raben oder ihr eigenes Vieh. Es ist also nur der Harnstoff des Urins, welcher unter Mitwirkung des Kalks und Climas die reichliche Salpeterausbeute liefert. Das zuerst entstandene Kalknitrat wird wahrscheinlich durch die Pottasche umgesetzt und das gebildete Kalisalz durch Verdunstung an die Oberfläche gesogen. Das Kochsalz kommt wohl ebenfalls aus dem Urin.

Der Vf. schliesst mit den Worten:

Es giebt keine bekannte andere Quelle des Salpeters *). Derselbe wird nur in und um bevölkerten Dörfern gefunden und an demselben Ort, so lange dieselben bewohnt bleiben.

Der Bildungsprocess des Salpeters wird mit Erfolg in einigen indischen Gefängnissen nachgeahmt, wo man, um die Kosten der Urinfortschaffung zu ersparen, einen Erdplatz zur Aufnahme desselben ausgespart hat. Man wirft Kalk und Holzasche darauf uud der gewonnene Salpeter deckt die Gewinnungskosten.

XLI.

Untersuchung der Nullabergart.

Dieses eigenthümliche Gestein, welches im Fundamentalgneiss Schwedens, im Kirchspiel Ostmark (Wermland), auftritt und von Igelström genauer beschrieben ist, hat F. L. Ekman einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren Hauptresultate wir nachstehend mittheilen (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, 25, p. 123).

Die Nullabergart besteht überwiegend aus einem Aggregat von Feldspathkörnern, durchmengt mit einem schwarzen organischen steinkohlenähnlichen Stoff, wechselnden Mengen kohlensauren Kalks, ein wenig Glimmer und einer humusartigen Substanz, mit welcher Spuren von phosphorsauren

*) In diesen Worten hat der Vf. offenbar nur die Ebenen-Indiens verstanden, nicht auch das Vorkommen des Salpeters in den Höhlen Ceylons etc., was ihm ja nicht unbekannt sein kann. D. Red.

Chlorverbindungen und einer grossen Zahl Metalloxyden vergesellschaftet sind.

Die Farbe des Gesteins ist dunkelgrau bis schwarz, denn die an und für sich farblosen Feldspathkörner sind so dicht mit dem organischen Stoff übersiebt, dass ihre Farbe verdeckt wird. Der organische kohlenähnliche Stoff tritt oft in so grossen glänzenden schwarzen Punkten auf, dass er für das unbewaffnete Auge erkennbar ist, bisweilen aber nur in sehr feinen. Dieses Gemenge ist von gröberen Feldspathpartikeln durchzogen, die mehr oder minder deutlich parallel gelagert sind und als hellere Streifen auf frischem Bruch sich zu erkennen geben.

Der kohlensaure Kalk ist in den runden weissen erbsengrossen Körnern, die aus Feldspath und ihm bestehen, enthalten und diese Körner durchsetzen einen Theil der Stufen. Er findet sich aber auch unkenntlich in dem dunklen Gestein.

Der Glimmer von lichter Farbe ist überall spärlich vertheilt und kommt erst beim Schlämmen deutlich zum Vorschein.

Die humusartige Substanz durchtränkt das Gestein, wird aber auch hier und da in haselnussgrossen Absonderungen angetroffen.

Sämmtliches Gestein ist so porös, dass es aufgespritztes Wasser sofort einsaugt und kann durchschnittlich leicht zermalmt werden.

Der Gehalt verschiedener Proben schwankte im kohlensauren Kalk zwischen 0,00 und 14,3 p.C. und in dem organischen Stoff zwischen 5,44 und 10,67 p.C.

Beispielsweise hatten zwei Proben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Organische Substanz . . .	7,1	9,1
Kohlensaurer Kalk	2,6	0,0
Kieselerde	58,7	59,3
Thonerde	17,7 }	17,9
Eisenoxyd	0,4 }	
Kalkerde	0,2	0,3
Talkerde	0,2	0,1
Kali	13,1	14,4
Natron	1,0	0,6

Daraus ergiebt sich als wesentlicher Bestandtheil Orthoklas. Ueberdies hat der Vf. den Feldspath in reinem Zustande aus dem Gestein dargestellt und darin gefunden:

Kali	15,90
Natron	0,57
Kupferoxyd, Magnesia	Spur
Kalkerde	0,10
Thonerde	18,12
Eisenoxyd	0,12
Unlösliches und Titansäure	1,11
Kieselsäure	64,08 (Verlust).

Der *kohlenähnliche Stoff*, welchen der Vf. durch Sieben und Schlämmen in möglichst reinem Zustand zu erhalten versuchte, bildete ein staubfeines blauschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen weder schmolz noch sinterte, dabei bituminösen Geruch entwickelte und eine schwerverbrennliche Kohle hinterliess. Ganz eingeäschert hinterblieb im geringsten Fall 3,45 p.C. Asche, die zum grössten Theil aus Feldspathfragmenten bestand.

Das spec. Gew. dieser kohlenähnlichen Masse (mit 3,16 p.C. Aschengehalt) war = 1,301 und sie hatte im Mittel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	88,74
Wasserstoff	5,46
Stickstoff	0,67
Schwefel	0,81
Sauerstoff	4,32

Daneben etwa 0,2 p.C. Chlor.

Die Asche einer Probe, welche davon 3,8 p.C. enthielt, bestand in folgendem:

Mineralbruchstücke	88,11
Kieselsäure	4,43
Durch Schwefelwasserstoff fällbare Oxyde	0,16
Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure	3,53
Gyps	1,58
Kalkerde	0,17
Magnesia, Kali, Natron	1,97

Bei der trockenen Destillation gab der kohlenähnliche Stoff 25 p.C. flüchtige Producte, davon 11,2 Th. flüssige, ein gelbes neutrales leichtes Oel und ein stinkendes ammoniakalisches Wasser. 1 Grm. lieferte 261—316 C.C. Gase.

Vergleicht man das Verhalten des kohlenähnlichen Stoffs mit dem verschiedener Steinkohlen, so wird man die grösste Aehnlichkeit in quantitativer Beziehung mit manchen derselben wahrnehmen. Durch Chloroform, Weingeist und Aether liessen sich 1—1 1/2 p.C. ölige Substanzen ausziehen, von denen die durch Aether gewonnene aus 84,57 C, 12,63 H und 2,80 O bestand.

Die hauptsächlichste Menge der Kohle ist unlöslich in Kalilauge, nur etwa 5 p.C. einer humusähnlichen Substanz wurden ausgezogen.

Den *humusähnlichen* Stoff aus dem Gestein gewann der Vf., indem er eine grössere Quantität, die zuvor mit Aether ausgezogen war, mit schwacher Sodalösung in gelinder Wärme behandelte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällte schwarzbraune Substanz wurde ausgewaschen und ging, als die Salze entfernt waren, theilweise wieder in Lösung. Es wurde daher die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich grossentheils zu schwarzbrauner undurchsichtiger Flüssigkeit löste und diese Lösung benutzt, um theils die Huminsäure durch wenig Salzsäure daraus niederzuschlagen, theils durch Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd und Essigsäure das unlösliche Kupferoxydsalz darzustellen.

Die beiden Fällungen waren getrocknet spröde, schwarze Massen. Die Säure enthielt etwa 9 p.C. Wasser und bestand, wasserfrei und aschenfrei berechnet aus:

Kohlenstoff	69,11
Wasserstoff	2,73
Sauerstoff	28,16

was zwar nahe mit Mulder's Daten für Huminsäure, $C_{40}H_{12}O_{12}$, übereinstimmt, aber auf Grund des geringeren Wasserstoffgehalts vielmehr zur Formel $C_{42}H_{10}O_{12}$, für das Kupfersalz $\dot{C}u_3C_{42}H_7O_9$, führt. Doch sind dies nur annähernde Zahlen, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Stickstoff war nicht darin.

Das Kupfersalz enthielt 25,6 p.C. Kupferoxyd.

Die wässrige Lösung der Säure wurde leicht vollständig durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure, dagegen

durch deren Salze, wie durch die meisten anderen Salze, gefällt. Selbst grosser Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge fällt die Säure.

Frisch gefällt löst sich die Humussäure schnell in Wasser und 90procentigem Weingeist, getrocknet nicht.

Die in abgesonderter Lagerung von Igelström zuerst aufgefundene humusähnliche Substanz, welche der Vf. in schwarzen runden nussgrossen Stücken erhielt, bezeichnet er mit dem Namen *Huminit*. Beim Erhitzen im Kolben gab sie Wasser von schwach alkalischer Reaction, an der Luft verglimmte sie und hinterliess schwach gelbliche Asche.

Das spec. Gew. war = 1,648 1,622. Das Mineral enthielt lufttrocken viel Wasser, wovon es über Chlorcalcium 12,8 p.C., bei 110^0 21 p.C. abgab, und dasselbe an der Luft grösstentheils wieder aufnahm. Im Ganzen kann man annehmen, dass bei genauer Trocknung der Wasserverlust 22,74 p.C. beträgt.

Der Huminit enthielt etwa 0,4 p.C. Chlor und Schwefel als Aschenbestandtheile und ausserdem bestand er aus

Asche	11,48
Wasser	22,74
Kohlenstoff	44,17
Wasserstoff	1,68
Stickstoff	0,31
Sauerstoff	19,62 (Verlust)

Die Asche hatte eine eigenthümliche Zusammensetzung. Sie reagirte alkalisch und gab an Wasser Kalk, Thonerde und etwas Alkali ab. Der Rückstand löste sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung von ein wenig Kieselsäure (etwa 2 p.C.). Ausserdem fand man Ceroxydul (circa 5 p.C.), Uranoxyd (circa 2 p.C.), Bleioxyd (0,2), Kupferoxyd (1,3) und Eisenoxyd (1 p.C.); die Thonerde betrug etwa $^1/_2$, die Kalkerde circa $^1/_5$ vom Gewicht der Asche, dazu 2—3 p.C. Talkerde und etwa 3 p.C. Kali und Natron. Die negativen Bestandtheile der Asche reichen nicht einmal zur Sättigung der Alkalien und des Kalks aus, Kohlensäure ist gar nicht vorhanden.

Verdünnte Säuren entziehen dem Huminit sehr leicht die Basen, namentlich die Thonerde, und daraus kann man

schliessen, dass die organischen Bestandtheile die Säuren für die Basen ausmachen. Trotz alledem sind diese organischen Bestandtheile wesentlich indifferenter Natur, denn man kann durch Behandlung mit Salpetersäure und nachher mit Kalilauge nur wenig davon ausziehen.

Die grobgesiebte kohlenarme Bergart gab an verdünnte Salpetersäure hauptsächlich Thonerde, Kalk und Eisen ab, daneben aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Mangan und Cer, ausserdem Kieselerde, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Yttererde, Magnesia und Alkalien. Alle diese Basen konnten nicht an Humussäure gebunden sein, dazu reichte deren Menge nicht aus, aber als welche Verbindungen sie anwesend waren, lässt sich nicht feststellen.

XLII.

Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. t. **66**, p. 624.)

Die in der Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch gegenseitige und unmittelbare Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Aethylen, Benzol etc. aufeinander gebildet. Ich habe dies allgemein durch entscheidende glatte Reactionen festgestellt, bei denen ich freie Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei aufeinander einwirken liess. Ich habe z. B. gefunden, dass bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Acetylen sich durch Vereinigung von 3 Mol. allmählich in Benzol umwandelt:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6.$$

Das Benzol wirkt wiederum auf Acetylen, wie auf Aethylen, um Styrolen zu bilden:

$$C_4H_2 + C_{12}H_6 = C_{16}H_8.$$

Styrolen vereinigt sich mit dem Acetylen zunächst zu Naphtalinwasserstoff, dessen Bestehen vorübergehend ist:

$$C_4H_2 + C_{16}H_8 = C_{20}H_{10} ;$$

und bildet als Endproduct Naphtalin selbst, einen viel beständigeren Körper:

$$C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2.$$

Naphtalin wirkt noch auf freies Acetylen und Aethylen und giebt zur Entstehung von Acenaphten Veranlassung, dem schönsten vielleicht von allen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers,

$$C_4H_2 + C_{20}H_8 = C_{24}H_{10}.$$

Und so weiter.

Jede dieser Reactionen habe ich einzeln festgestellt, und finden sie alle statt bei unmittelbarer Einwirkung der freien Kohlenwasserstoffe aufeinander.

Wenn dies sich so verhält, wenn die gegenseitigen und unmittelbaren Wirkungen der Kohlenwasserstoffe aufeinander sich mit derselben Nothwendigkeit äussern, als die gewöhnlichen Reactionen in der anorganischen Chemie, so folgt daraus: überall, wo Acetylen bei Rothgluth entsteht, muss man dieselbe Reihe von Reactionen erhalten und die Bildung der Kohlenwasserstoffe beobachten, welche ich vorhin aufgezählt habe.

Ich habe es für nützlich gehalten, diesen Schluss durch Versuche mit Kohlenwasserstoffen zu begründen, welche durch die regelmässigsten Reactionen Acetylen liefern; ich meine Aethylen, welches durch einfachen Verlust von Wasserstoff Acetylen erzeugt:

$$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2,$$

und Sumpfgas, welches durch regelmässige Condensation Acetylen bildet:

$$2C_2H_4 = C_4H_2 + 3H_2.$$

I. Ich liess zu dem Zweck reines und trockenes Aethylengas durch eine rothglühende Porcellanröhre streichen, unter Vermeidung zu hoher Temperatur. Wenn man das Gas in rauchende Salpetersäure leitet, welche die Benzoldämpfe absorbirt, so genügt es, einige Liter Aethylengas zu zersetzen, um mit vollständiger Sicherheit Benzol nachweisen zu können. Zu diesem Zweck schlägt man das gebildete Nitrobenzol mit Wasser nieder und sammelt es, indem man die Flüssigkeit mit ein wenig Aether schüttelt. Dann destillirt man zur

Vertreibung des Aethers aus einer kleinen Retorte, und fügt darauf Eisenfeile und Essigsäure hinzu. Man destillirt vorsichtig, neutralisirt das Destillat mit ein wenig Kalk und kann dann mit Chlorkalk die ausgezeichnete blaue Farbe hervorbringen, welche das Anilin charakterisirt. Sie bildet sich mit solcher Stärke durch die in der Hitze entstehenden Producte des Aethylens, dass es genügen würde, 100 C.C. dieses Gases und vielleicht noch weniger zu zersetzen, um die Reactionen des Benzols zu erhalten.

Ich glaubte jedoch den Versuch in grösserem Maasse wiederholen zu müssen, um das Benzol selbst und womöglich auch die anderen entstehenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren. Ich leitete die Gase durch eine abgekühlte U-förmige Röhre, welche durch eine verticale, unten in der Mitte der Röhre angebrachte Tubulatur mit einem kleinen Recipienten verbunden war. Ich condensirte so einen Theil einer öligen Flüssigkeit, welche ich der Reinigung unterwarf und aus welcher ich folgende Körper darstellte:

1) Flüssiges und reines Benzol, $C_{12}H_6$, welches leicht an seinen Eigenschaften erkannt wird.

2) Reines Styrolen, $C_{16}H_8$. Ich habe diesen Kohlenwasserstoff erkannt an seinem Verhalten, seinem Geruch, seinem Siedepunkt (gegen 145°), seinen raschen Umwandlungen in Polymere in Berührung mit Jod und Schwefelsäure und endlich vorzüglich durch die Bildung einer krystallisirten Jodverbindung, welche aus dem Styrolen entsteht, wenn man es mit einer wässerigen und concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium behandelt. Die Krystallform dieses Jodürs unter dem Mikroskop betrachtet, und seine plötzliche Umwandlung in Jod und Polystyrolen, im Verlauf einiger Stunden, sind sehr charakteristisch, denn alle diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich nur am Styrolen und zwar an sehr reinem. Ich habe also das Styrolen nachgewiesen, welches sich auf Kosten des Aethylens gebildet hat. Bei dieser Zersetzung ist seine Menge geringer als die des Benzols

Das Styrolen und Benzol sind die einzigen über 200° C. flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche in erheblicher Menge entstehen, und dies bestätigt die Regelmässigkeit der Be-

ziehungen, welche zwischen dem zersetzten Körper und den daraus sich bildenden Producten bestehen.

3) Gegen 200° C. und darüber destilliren verschiedene Flüssigkeiten, welche sich rasch krystallinisch absetzen. Ich glaube dass die flüchtigsten dieser Flüssigkeiten aus Naphtalinhydrür bestehen, dessen Geruch und Flüchtigkeit sie besitzen, aber ich kenne bis jetzt keine geeignete Reaction, um kleine Quantitäten dieses Kohlenwasserstoffs bestimmt zu erkennen, und seine Bildung ist desshalb keineswegs erwiesen. Im Gegentheil, es ist leicht zu bemerken, dass die in dem flüchtigsten Theil condensirten Krystalle aus Naphtalin bestehen. Derselbe Kohlenwasserstoff zeigt sich ausserdem durch sein Aussehen und seine gewöhnliche Form kenntlich in dem Vorstoss, welcher von dem Gas während der Zersetzung durchstrichen wird. Ich berufe mich um so weniger darauf als Magnus schon vor langer Zeit die Bildung des Naphtalins bei der Zersetzung des Aethylens beobachtet hat.

II. Ich komme jetzt zur Zersetzung, welche das Sumpfgas bei Rothgluth erleidet. Bei derselben entsteht zunächst Acetylen, wie ich schon vor sieben Jahren gezeigt habe, jedoch in geringerer Menge, als aus Aethylen.

Das Benzol entsteht ebenfalls, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man einige Liter Sumpfgas durch eine rothglühende Röhre und dann in rauchende Salpetersäure leitet. Ich habe so nach und nach erhalten: Nitrobenzol, Anilin und die schöne blaue Farbe, welche diesen Körper auszeichnet.

Endlich verdichtet sich Naphtalin mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften in dem Vorstoss, genau entsprechend den Beobachtungen, welche ich schon vor mehreren Jahren über die Zersetzung des Sumpfgases veröffentlicht habe.

Das Resultat meiner Versuche ist kurz wiederholt folgendes:

Die Entstehung des Acetylens, C_4H_2, des letzten Products der Zersetzungen in der Hitze, veranlasst nothwendig die Bildung einer gewissen Menge Benzol, $C_{12}H_6$, in Folge polymerer Condensation. Durch Zusammentreffen des Benzols und Acetylens bei Rothgluth ist die Bildung des Styrolens, $C_{16}H_8$

bedingt. Die Entstehung des Naphtalins folgt ihrerseits aus der gegenseitigen Wirkung des Acetylens und Styrolens oder auf eine complicirtere Weise des Benzols und Acetylens.

Diese fast allgemeine Bildung des Naphtalins, welche schon von so vielen Beobachtern wahrgenommen, ist zuerst erkannt worden, weil der Kohlenwasserstoff krystallisirt und ganz charakteristische Eigenschaften besitzt; aber sie war bis jetzt ohne Erklärung geblieben, weil man die nicht weniger allgemeine Bildung des Benzols und vorzüglich die Gegenwart und unmittelbare Wirkung des Acetylens übersehen hatte.

XLIII.

Einwirkung des Unterchlorigsäurehydrats auf Terpentinöl und Campher.

H. C. C. Wheeler ist durch Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Terpentinöl und Campher zu folgenden Resultaten gelangt. (Compt. rend. t. 65, p. 1046.)

I. Terpentinöl.

Wenn man zu einer mässig concentrirten Lösung von unterchloriger Säure Terpentinöl bringt, nimmt dieses eine gelbe Farbe an, wird schwerer und bildet am Boden des Gefässes eine klebrige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein Gemisch von zwei- und dreifach gechlortem Terpentinöl ist. Das Wasser enthält einen andern, bei der Reaction entstandenen Körper, den man durch Schütteln mit Aether und nachherige Destillation rein erhalten kann. Derselbe stellt einen neutralen, syrupartigen, gelben, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslichen Körper dar, dem die Zusammensetzung eines Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, zukommt.

Er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, indem er dann Salzsäure abgiebt. Salpetersäure verwandelt ihn in eine harzige Masse. In ätherischer Lösung einige Tage mit me-

tallischem Natrium behandelt, giebt er eine Säure, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ zu besitzen scheint, jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht weiter untersucht werden konnte.

II. Campher.

Einfachchlorcampher. Giebt man zu einer mässig concentrirten Lösung von unterchloriger Säure nach und nach Campher, so wird er flüssig, sinkt zu Boden, und nach einiger Zeit erhält man ein Product, welches an Aussehen dem Campher gleicht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt es Einfachchlorcampher dar, $C_{10}H_{15}ClO$, welcher sich nach der Gleichung bildet.

$$C_{10}H_{16}O + ClHO = C_{10}H_{15}ClO + H_2O.$$

Der Einfachchlorcampher ist ein weisser krystallinischer Körper, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 95° C. und zersetzt sich bei 200° C. unter Bildung von Salzsäure. Geruch und Geschmack sind denen des Camphers ähnlich. Salpetersäure greift ihn nicht an. In concentrirter Schwefelsäure ist er löslich und zersetzt sich damit unter Aufnahme von Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt in der Siedhitze mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Bei 121° C. mit Ammoniak behandelt giebt er ein Salz und ein in Wasser lösliches Derivat.

Oxycampher. Der einfach gechlorte Campher giebt mit alkoholischer Kalilösung bei 80° C. während 6—8 Stunden behandelt, mehrere Producte, welche kein Chlor enthalten. Es konnte nur eins, der Oxycampher, durch Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Er hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ und bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}ClO + KOH = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Der Oxycampher krystallisirt in weissen Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, welche bei 137° C. schmelzen. Er lässt sich ohne Zersetzung sublimiren und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Sein Geruch und Geschmack

gleichen denen des Camphers. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind von grosser Schönheit.

Der Oxycampher ist isomer mit der von Berthelot durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Campher in zugeschmolzenen Röhren bei 180° C. erhaltenen Camphinsäure. Da keine Analyse derselben bekannt war, hat der Vf. den Versuch wiederholt, und ausser Borneol einen halbflüssigen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Camphinsäure besitzt. Die Formel derselben ist: $C_{10}H_{16}O_2$, und bildet sie sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_{10}H_{16}O)}_{\text{Campher}} + KOH = \underbrace{C_{10}H_{18}O}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{10}H_{15}KO_2}_{\text{Camphinsaures Kali}}.$$

XLIV.

Neue Verbindungen des Orcins.

Orcin verbindet sich nach V. de Luynes (Compt. rend. t. 67, p. 656) direct mit der Pikrinsäure zu einer wohl charakterisirten chemischen Verbindung. Um dieselbe zu erhalten bringt man Pikrinsäure mit einer zu ihrer Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser zum Sieden und fügt nach und nach Orcin zu. Dasselbe löst sich, indem es in der Flüssigkeit eine rothe Färbung hervorbringt und unter allmählichem Verschwinden der Pikrinsäure. Auf 20 Grm. Pikrinsäure und 100 Grm. Wasser wendet man 12—14 Grm. Orcin an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle ab, welche in Farbe dem doppeltchromsauren Kali gleichen. Dieselben werden, im leeren Raum getrocknet, gelb, und sind sehr zerfliesslich an der Luft. Sie sind löslich in Alkohol und Aether und werden von Benzol zersetzt, welches nur die Pikrinsäure löst. Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen sie und verbrennen mit ähnlicher Flamme, wie die Nitrokörper. Die Analyse giebt folgende Formel:

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 . C_{14}H_8O_4 = C_{26}H_{11}N_3O_{18}.$$

Sie enthalten also gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Orcin.

Die wässrige Lösung färbt Seide wie Pikrinsäure, und man könnte vielleicht durch Orcin die Auflösung der Pikrinsäure in Wasser erleichtern.

Pyrogallussäure giebt unter denselben Bedingungen mit Orcin eine ähnliche Verbindung, welche in breiten Blättern krystallisirt.

Ausser diesen Verbindungen beschreibt der Vf. noch kurz solche des Orcins mit Nicotin, Chlornatrium und Aethylenoxyd.

Die erste bildet sich beim Mischen wässriger Lösungen von Nicotin und Orcin, und scheidet sich in kleinen rothen Tröpfchen auf dem Boden des Gefässes ab. Sie ist löslich im Ueberschuss von Nicotin.

Die Verbindung mit Chlornatrium entsteht beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung von Orcin mit überschüssigem Kochsalz. Es bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher jedoch nur in Kochsalzlösung unzersetzt bleibt, weshalb die Analysen keine übereinstimmenden Resultate gaben.

Die dritte Verbindung erhält man beim Eintragen von Orcin in eine mit Aethylenoxyd gefüllte Glocke. 1 Grm. Orcin absorbirt mehr als 400 C.C. des Gases bei gewöhnlichem Druck und Temperatur. In Berührung mit metallischem Natrium wird alles Gas in Freiheit gesetzt.

XLV.

Notizen.

1) Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure.

Auf Veranlassung Kolbe's hat Dr. E. Drechsel neue Versuche zur Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure angestellt und zwar mit Erfolg. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, p. 140.)

In einem Kölbchen vertheilt man glänzendes Natrium unter frisch ausgeglühten Quarzsand, erhitzt bis etwa zur Kochhitze des Quecksilbers und leitet einen schnellen Strom

Kohlensäure ein. Der silberglänzende halbflüssige Brei läuft anfangs purpurroth an und wird nach einigen Stunden dunkel pulverig. Selbstverständlich darf man nicht zu stark erhitzen, sonst wird das oxalsaure Natron zerstört.

Die erkaltete Masse breitet man behufs Oxydation des überschüssigen Natrons auf flache Teller aus, zieht hierauf mit Wasser aus und fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium. Der braune Niederschlag wird durch Lösen in Salzsäure, Filtriren und Absättigen mit Ammoniak schneeweiss erhalten. Ausbeute aus 60 Grm. Natrium 6 Grm. Kalkoxalat.

Auch 2procentiges Kaliumamalgam auf dieselbe Weise behandelt, absorbirt rasch die Kohlensäure und giebt ebenfalls eine reiche Ausbeute an oxalsaurem Salz.

---

2) Künstliche Bildung von Harnstoff.

Fussend auf der Idee, dass Harnstoff das Amid der Carbaminsäure sei, $N\left\{\begin{matrix} C_2O_2H_2N \\ H_2 \end{matrix}\right.$, hat Kolbe durch Basarow Versuche anstellen lassen, ob die Bildung des Harnstoffs durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak oder dem gewöhnlichen Sesquicarbonat gelingt. In der That erhält man auf beide Arten beim Erhitzen auf 140° in zugeschmolzenen Röhren Harnstoff. Die Ausbeute aus dem Sesquicarbonat, welches man als Bicarbonat + carbaminsaures Ammoniak ansehen kann, war reichlicher als aus dem Carbamate. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 142.)

---

3) Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten Aurinkuchen.

Mit der Absicht, Pigmente für die Oelmalerei und künstlerische Zwecke aufzusuchen, hat A. Adriani den sogenannten Aurinkuchen verschiedener Behandlung unterworfen, ohne sagen zu können, wie weit derselbe nicht reine Rosolsäure war. In den Haupteigenschaften trug er die Merkmale der Rosolsäure (Chem. News 1868, No. 449, p. 17).

Obwohl nun der Vf. das sich vorgesteckte Ziel nicht er-

reichte, so hat er doch eine Anzahl Pigmente dargestellt, welche vielleicht für andere Zwecke nutzbar sind.

Wenn die holzgeistige Lösung des Aurins (sagen wir unreine Rosolsäure) mit wässerigem Bleizucker und dann mit gerade genügender Menge Ammoniak versetzt wird, um einen Niederschlag zu erzeugen, so fällt ein carmoisinrothes Pulver, aus dem man mit Wasser allen Farbstoff wegwaschen kann.

Mit Alaun entsteht bei Zusatz von etwas Potasche ein noch feucht scharlachrother Niederschlag, der ein wenig gewaschen werden darf und getrocknet glänzend orangeroth aussieht.

Essigsaure Lösung von Knochenerde giebt mit ammoniakalischem Aurin einen hellscharlachrothen Niederschlag, der getrocknet schön aussieht, aber nicht gewaschen werden darf.

Mit Barytwasser gelöstes Aurin giebt bei Neutralisirung mittelst Schwefelsäure ein nach dem Trocknen prächtig carminrothes Pigment.

Zinkvitriol mit Kalilösung von Aurin gefällt, liefert einen rosenrothen, mit Potaschenlösung einen dunkelrothen Niederschlag.

Einen prächtig hellscharlachrothen Körper erhält man, wenn Aurin mit Kalkwasser (klarem) verrieben und durch das Filtrat Kohlensäuregas geleitet wird.

Alle diese Pigmente verlieren an Schönheit, wenn sie bei 100° getrocknet werden, man muss sie im Exsiccator trocknen.

Mit Oel lassen sie sich alle nicht anreiben, aber mit starker Gummi- oder Eiweisslösung mögen sie wohl anwendbar sein zur Färbung von Tapeten, Spielzeug u. dgl.

In kohlensaurer Kalilösung könnte das Aurin als eine treffliche rothe Tinte dienen, wenn der Farbstoff nicht zu vergänglich wäre.

---

4) Ueber die bei der Zuckerraffinirung angewendete Knochenkohle

theilt V. Wallace einige Beobachtungen mit. (Chem. News 1868, No. 442, p. 249.)

In den Clyde-Raffinerien werden jährlich etwa 5000 Tonnen im Gebrauch sein und 1500 aufgefrischt werden, zu deren Bereitung sehr verschiedenes Material dient. Am besten sind die im Haus gesammelten Knochen, demnächst die Schenkelknochen von den Saladeras aus Brasilien und Buenos Ayres, am schlechtesten die von alten Schlachtfeldern. Zur guten Knochenkohlebereitung ist langsames Brennen, bei nicht zu hoher Hitze erforderlich.

Der Betrag an Kohle ist in der besten Knochenkohle durchschnittlich 10 p.C.; an Wasser enthält die käufliche ebenfalls 10 p.C. Den Stickstoffgehalt fand der Vf. 1,55 p.C. in der Totalmenge von 8,5 aus Hausknochen bereiteter Kohle, 1,08 in 9 aus fremden Knochen dargestellter Kohle. Alte Knochenkohle enthielt nur 0,3—0,55 N auf 15—17 Kohlemasse. Neue Knochenkohle enthält stets Spuren von Ammoniak, bisweilen in Form von Schwefelammon, ferner (wenn sie überbrannt ist) Schwefelcalcium und brennbare Gase, die oft mit der Luft der Cisterne explosive Gasgemenge bilden. Die Sulfurete des Ammons und Calciums sollen den Zuckerlösungen sehr schädlich sein.

Eine Tonne neuer und trockener Knochenkohle nimmt den Raum von 48—50 C.-F. ein, eine Tonne alter nur den Raum von 40, 35, 30, selbst 28 C.-F., aber das absolute spec. Gew. neuer und alter Kohle weicht wenig von einander ab. Diese Vermehrung des relativen spec. Gew. bei öfters wiederbelebter Kohle setzt der Vf. besonders auf Rechnung der Porenverminderung der Kohle, welche in Folge der Agglutination der Phosphatpartikeln während des Brennens eintritt. Frische neue Kohle kann 80—100 p.C. Wasser aufnehmen und wird mit 20 p.C. Wasser kaum merklich feucht, alte Kohle nimmt 30—45 p.C. Wasser auf und wird schon durch 5 p.C. Wasser merklich feucht. Da nach dem Gebrauch die Kohle (beim Beleben) ihren Kohlenstoff von 8—9 auf 14—15 vermehrt und dadurch ihre Porosität vermindert, so waschen die Clyde-Raffinerien vor der Belebung ihre Kohlen mit heissem Wasser aus.

Die Kohle absorbirt von den verschiedenen anwesenden Salzen namentlich Gyps, und dieser ist besonders gefährlich;

um ihn zu entfernen wäscht man die zu belebende Kohle mit schwachem Zuckerwasser. Von den organischen Materien absorbirt sie leicht Gummi und Eiweiss, ausser den Farbstoffen.

Der kohlensaure Kalk in der Knochenkohle ist nützlich zur Absättigung der fast immer anwesenden Säuren. Wenn er unter $2^1/_2$ p.C. fällt riskirt man stets saure Flüssigkeit. Die Kohle hat auf die von ihr absorbirten organischen Stoffe einen sehr oxydirenden Einfluss und die entstehenden Säuren, welche in die Waschwässer gerathen, führen die Producte des zersetzten Schwefelcalciums, gelöstes Eisenoxyd etc. mit sich und verderben die Zuckersäfte, in welche sie fliessen. Um dies zu verhüten, hält der Vf. die Kohlenfiltra, so lange die Zuckersäfte sich darin befinden, auf 65° C., wodurch die Gährung verhindert wird, dann wäscht er mit ganz kochendem Wasser vollständig aus.

---

5) Chlorzink-Ammoniak.

Zu den bis jetzt bekannten 3 Verbindungen des Chlorzinks mit Ammoniak fügt E. Divers noch eine neue, welche auf folgende Art gewonnen wird (Chem. News 1868, No. 449, p. 13).

Man trägt festes Chlorzink nach und nach in starke Ammoniakflüssigkeit ein, indem man das Gefäss verpfropft, schüttelt und mit kaltem Wasser abkühlt, dann leitet man Ammoniakgas ein, kühlt ab und löst den dabei entstandenen krystallinischen Niederschlag in gelinder Wärme im zugepfropften Gefäss wieder auf. Beim nachherigen Erkalten schiessen dann grosse Krystalle von der Oberfläche aus an, welche reguläre Oktaëder und so zerfressen sind auf den Flächen wie die bekannten treppenförmigen Kochsalzkrystalle.

Die Verbindung besteht, soweit ihre Eigenschaften eine genaue Bestimmung zuliessen, aus $2ZnCl + 5NH_3 + 2\dot{H}$. Sie giebt an der Luft Ammoniak ab, wird matt, zieht Wasser an und zerfliesst endlich.

---

6) Ueber Willemit und Tephroit.

Die Schwankungen in den Analysen dieser beiden Mineralien liessen erwarten, dass man nicht immer frisches Material dazu verwendet hatte. Da W. G. Mixter selbst unveränderte Stücke aus der Grube Mine Hill (Grfsch. Sussex, New-Jersey) entnommen hatte, unterwarf er sie der Analyse. (Sill. Amer. Journ., Septbr. 1868, No. 137.)

1) *Ein apfelgrüner Willemit* von 4,16 spec. Gew. bei 17° C. Härte = 5,5. Begleiter desselben Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath. Er hatte die Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	27,43	27,36
$\dot{\mathrm{Zn}}$	66,83	—
$\dot{\mathrm{Mn}}$	5,69	5,78
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,06	0,06
$\dot{\mathrm{Mg}}$	Spur	—
Glühverlust .	0,18	0,18
	100,19	

2) *Ein honiggelber Willemit* in hexagonalen Krystallen eingebettet in sehr krystallinischem Kalkstein. Durchsichtig bis durchscheinend. Spec. Gew. = 4,11. Härte = 5,5. Begleiter Rothzinkerz und Franklinit.

Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	27,75	28,09
$\dot{\mathrm{Zn}}$	58,05	57,62
$\dot{\mathrm{Mn}}$	12,62	12,57
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,49	0,74
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,15	1,12
Glühverlust .	0,28	0,28

3) *Tephroit.* Grosse aschgraue Massen, theilweis deutlich nach einer Richtung spaltbar. Enthält eingesprengt Rothzinkerz und blassgrünen Willemit. Spec. Gew. = 4. Härte = 5,5. Leichter schmelzbar als die vorigen zu schwarzem Glas. Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	29,42	29,46
$\dot{\mathrm{Zn}}$	7,36	—
$\dot{\mathrm{Mn}}$	57,55	57,07
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,89	0,84
$\dot{\mathrm{Ca}}$	2,51	2,52
$\dot{\mathrm{Mg}}$	2,49	2,51
Glühverlust .	0,27	—

Es zeigte sich also, dass beide Mineralien das Sauerstoffverhältniss der Basen zur Kieselsäure = 1 : 1 besitzen, dass sich der Willemit durch den hohen Mangangehalt, gegenüber andern Fundorten, unterscheidet, und dass der Tephroit mit Breithaupt's ursprünglichem Mineral äusserlich übereinstimmte.

7) Analysen von spitzbergischen Gesteinen.

Zur vollständigeren Bestimmung der von der schwedischen Expedition nach Spitzbergen heimgebrachten Gesteine hat G. Lindström quantitative Analysen der meisten gemacht. (Oefvers. af Akad. Förh. 24, 1867, No. 10, p. 671.)

Aus diesen entnehmen wir, dass darunter Kalke sind, in denen genau gleiche Aequivalente $\dot{C}a\ddot{C}$ und $\dot{M}g\ddot{C}$, also vollkommene Dolomite vorkommen (von einer Insel S.-O. von Schoolpoint und von Hekla Hook in der englischen Bai), ferner dass der Kalkschiefer von Saurie Hook einen reichen Bitumengehalt besitzt. Endlich führen wir die Resultate einiger Analysen an.

Ein *Hyperit* von den Gänseinseln im Eisfjord enthielt:

Kieselsäure	49,78
Kalkerde	9,44
Talkerde	5,65
Thonerde	14,05
Eisenoxyd	14,86
Titansäure	2,97
Manganoxydul	0,13
Glühverlust	1,42
Alkalien (aus dem Verlust)	1,70

Ein Coprolithlager von Saurie Hook, welches Reste von Ichthyosaurus führt, enthielt:

Kalkerde	42,67	
Eisenoxydul	0,58	
Phosphorsäure	23,49	
Talkerde	Spur	
Fluor	0,86	
Chlor	Spur	
Schwefelsäure	Spur	
Feuerfester Rückstand	16,01	(nach der Auflösung)
Wasser, Kohlensäure, Bitumen	16,39	
	100,00	

Ein Sphärosiderit von Agardhs Berg (mächtige Lager) bestand aus:

$\dot{Fe}\ddot{C}$	51,30	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	6,95	
$\dot{Mg}\ddot{C}$	15,36	
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,22	
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,85	
$\ddot{Fe}(\ddot{Al})$	1,35	
Feuerfester Rückstand	21,07	(nach der Auflösung)
Chlor	Spur	
Bitumen und Feuchtigkeit	1,90	
	100,00	

8) Ueber Sussexit.

Dieses neue Mineral findet sich nach G. J. Brush in dem Franklinit-Gang auf Mine-Hill, Grfsch. Sussex (New-Jersey), und ist begleitet von Franklinit, Willemit, Tephroit, Kalkspath, Rothzinkerz, Manganit und Manganspath (?). (Sill. Amer. Journ. 1868, Septbr., No. 137.)

Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung. Farbe weiss mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durchscheinend, seiden- bis perlglänzend. Härte etwas über 3. Spec. Gew. = 3,42.

Im Kolben erhitzt färbt es sich dunkler und giebt neutrales Wasser, welches mit Salzsäure versetzt Curcumapapier röthet. Schmilzt leicht in Kerzenflamme; vor dem Löthrohr giebt es im Oxydationsfeuer eine schwarze krystallinische Masse und färbt die Flamme stark gelbgrün, mit Phosphorsalz eine amethystfarbige Perle, die im Reductionsfeuer farblos wird.

In Salzsäure löst es sich unter ein wenig Chlorentwicklung, die Lösung reagirt auf Borsäure, Manganoxydul, Magnesia und spurenweis Zink und Natron.

Die quantitative Analyse wurde so angestellt: Die salzsaure Lösung mit überschüssigem essigsauren Natron versetzt wurde mittelst Brom vom Mangan befreit und das ausgeschiedene Manganoxydhydrat für sich gelöst und als Ammoniak-Phosphat gefällt, als Pyrophosphat gewogen. Die Borsäure bestimmte man als Kaliumborfluorid, die Magnesia

wie gewöhnlich. Das Wasser durch Glühen mit überschüssiger Magnesia.

Das Resultat der Analyse war im Mittel

Borsäure	31,89
Manganoxydul . . .	40,10
Magnesia	17,03
Wasser	9,59
	98,61
Verlust	1,39

Den Verlust als Borsäure genommen und den Wassergehalt ein wenig herabgesetzt (auf 8,93, wie er sich in frischeren Stücken ergab), lässt sich aus obigen Zahlen die Formel $\dot{R}_2\ddot{B} + \dot{H}$ ableiten. Der Vf. zieht es vor

$$(\dot{Mn},\dot{Mg})^2/_3\dot{H}^1/_3\ddot{B}$$

zu schreiben.

Da der Sussexit dem Szaibelyit in vielen Eigenschaften gleicht und die Analyse des letzteren als Magnesiaborathydrat sehr nahe auf die allgemeine Formel $(\dot{R}_{\frac{x}{3}},\dot{H}_{\frac{y}{3}})_3\ddot{B}$ ausläuft, mit veränderten Coëfficienten für $\dot{R}$ und $\dot{H}$, so hat Dana schon beide unter die Rubrik Borsäure, $\dot{H}_3\ddot{B}$, gebracht.

---

9) Ueber Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat.

Diese von Chancel vorgeschlagene und von verschiedenen Seiten als unbrauchbar verworfene Methode hat A. Adriaansz, Assistent im Laboratorium von J. W. Gunning in Amsterdam, einer neuen Prüfung unterworfen und sie bei genauer Befolgung der von Chancel gegebenen Vorschriften in den Resultaten ganz genau und in der Ausführung bequem gefunden. Der Vf. zieht es vor, die Fällung in der Kälte auszuführen und 24 Studen stehen zu lassen.

Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde, welche bekanntlich in den Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd eingehen, löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, setzt zum Filtrate etwas Citronensäure, um Eisenoxyd und Thonerde aufgelöst zu erhalten, und fällt dann die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesiamixtur. (Scheikundige Bijdragen etc. door J. W. Gunning **1**, No. 1, p. 37.)

XLVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hat Marignac eine Analyse des Aeschynits mitgetheilt, wobei er als Zusammensetzung dieses Minerals fand:

Zinnsäure	0,18
Metallsäuren	51,45
Thorerde	15,75
($\dot{Ce}$, $\dot{La}$, $\dot{Di}$)	24,09
Yttererde	1,12
Eisenoxydul	3,17
Kalkerde	2,75
Glühverlust	1,07
	99,58

Dabei bemerkt aber Marignac in Betreff der Thorerde, dass die von ihm gefundene Quantität um 3 p.C. erhöht und eine gleiche Menge von Ceroxyden abgezogen werden müsse, wenn man annehme, dass die unterschwefligsaure Thorerde in 1200 Th. Wasser löslich sei. Da dieser Umstand bei meiner Analyse des Aeschynits berücksichtigt wurde, so lassen sich unsere Analysen nur vergleichen, nachdem diese Correctur ausgeführt wurde. Demnach hätten wir erhalten:

	Marignac	Sauerstoff		Nach meinen Versuchen	Sauerstoff	
Zinnsäure . .	0,18	—		—	—	
Metallsäuren .	51,45	—		47,35	—	
Thorerde . .	18,75	2,22		22,91	2,77	
($\dot{Ce}$, $\dot{La}$, $\dot{Di}$) . .	21,09	3,06		15,96	2,32	
Yttererde . .	1,12	0,22	7,18	5,30	1,05	7,89
Eisenoxydul .	3,17	0,70		6,00	1,33	
Kalkerde . .	2,75	0,78		1,50	0,42	
Glühverlust . .	1,07	—		1,70	—	
	99,58			100,72		

Aus vorstehenden Analysen des Aeschynits ergiebt sich in Betreff der basischen Bestandtheile dieses Minerals, dass Marignac ganz dieselben Substanzen gefunden hat, wie ich.

Was die Schwankungen in Betreff ihrer Quantität anbelangt, so sind dieselben grösstentheils eine Folge von isomorphen Vertretungen und kommen daher nicht weiter in Betracht.

Dagegen bestehen noch bedeutende Differenzen in unseren Ansichten über die Natur und Zusammensetzung der im Aeschynit enthaltenen Metallsäuren.

Nach meiner Ansicht bestehen diese Säuren, ausser aus Titansäure, aus Säuren des Ilmeniums und Niobiums mit der Zusammensetzung $\ddot{Il}$ und $\ddot{Nb}$. Nach Marignac enthält der Aeschynit ausser Titansäure nur Niobsäure, welcher er die Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Nb}}$ giebt und als identisch betrachtet mit der Säure des Columbits, die nach meinen Versuchen nach der Formel $\ddot{R}$ zusammengesetzt ist.

Um diese Differenzen aufzuklären, habe ich die Metallsäuren des Aeschynits einer neuen Untersuchung unterworfen.

Eine grössere Quantität dieser Säuren, die durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, Auswaschen und Glühen erhalten worden waren, wurden mit Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei bildete sich eine trübe Lösung, aus der sich saures titansaures Kali absetzte. Dasselbe wurde mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, in Wasser gelöst und die Titansäure durch Ammoniak gefällt.

Die klare alkalische Lösung wurde in mit Salzsäure stark angesäuertes Wasser gegossen, wobei man darauf sah, dass die Säure im Ueberschuss blieb. Dabei wurde etwas Titansäure gelöst, die, nach dem Abfiltriren des Niederschlags, durch Ammoniak gefällt wurde. Die durch die verdünnte Salzsäure gefällte Säure wurde in Flusssäure gelöst und mit ihrem Aequivalente Fluorkalium versetzt. Dabei schied sich eine geringe Menge Kalium-Siliciumfluorid ab, dem aber keine Spur von Kalium-Tantalfluorid beigemengt war.

Die saure Lösung der Fluoride wurde jetzt verdampft und vollständig auskrystallisirt.

Die so erhaltenen Fluoride wurden in ihrem 15fachen Gewichte reinem heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten

bildete sich eine grosse Menge eines in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 1.

Nach dem Eindampfen der von diesem Salze abgegossenen Flüssigkeit bildete sich jetzt eine noch grössere Menge eines anderen, ebenfalls in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 2. Diese Salze wurden jetzt näher untersucht.

Zusammensetzung des Salzes No. 1.

Dieses Salz war ein Doppelsalz von $KFl + TiFl_2 + \dot{H}$ mit $KFl + RFl_2 + \dot{H}$; $R = (Il,Nb)$.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

100 Th. gaben 5,91 Th. Wasser.

100 Th. mit Schwefelsäure eingedampft hinterliessen ein Salz, das nach dem Lösen in Wasser und nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen Niederschlag gab, der mit kohlensaurem Ammoniak geglüht 38,00 Th. Metallsäuren hinterliess. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit und Schmelzen des rückständigen sauren Salzes mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak blieben 60,42 Th. schwefelsaures Kali.

100 Th. des Salzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit salzsaurem Kalk und hierauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Um die Bildung von kohlensaurem Kalk zu verhüten, wurde die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit Essigsäure neutralisirt, worauf der Niederschlag ausgewaschen und geglüht wurde. Man erhielt dabei ein Gemenge von Fluorcalcium und Metallsäuren. Nach Abzug der letzteren blieb eine Menge von Fluorcalcium, dessen Aequivalent an Fluor 39,58 Th. betrug.

Es waren also aus 100 Th. des Salzes No. 1 erhalten worden:

Wasser	5,91	
Metallsäuren . . .	38,00	
Schwefelsaures Kali	60,42	= 27,12 Kalium
Fluor	39,58	

27,12 Th. Kalium brauchen 12,97 Th. Fluor um Fluorkalium zu bilden. Diese abgezogen von 39,58 Th. Fluor, bleiben 26,28 Th. Fluor für die Metallfluoride. Hieraus er-

giebt sich, dass sich das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor der Metallfluoride verhält wie 12,97 : 26,28 oder wie 1 : 2,02, also fast genau wie 1 : 2. Die in diesem Salze enthaltenen Metallfluoride sind daher, da in solchen blättrigen Fluoriden stets 1 At. Kalium auf 1 At. Metall enthalten sind, nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt, woraus folgt, dass auch die Säuren, aus denen diese Fluoride dargestellt worden waren, die Formel RO_2 hatten.

Daher lässt sich auch das At.-Gew. dieser Metallsäuren und das des darin enthaltenen Metallgemisches aus den Quantitäten des gefundenen schwefelsauren Kalis und der Metallsäuren leicht berechnen, nach der Formel:

$$60,42 : 38,00 = 1088,8 : x,$$

und hieraus $x = 684,7$.

Da nun in 1 At. der Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches $684,7 - 200 = 484,7$.

Nimmt man an, dass in diesem Metallgemische 1 At. Titan und 1 At. (Nb,Il) enthalten waren, so beträgt das At.-Gew. des Gemisches von Ilmenium und Niobium $484,7 \cdot 2 = 969,4 - 303,7 = 665,7$ und diese Zahl entspricht einem Gemenge von 1 At. Niobium und 4 At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713,6 + 2618,8)}{5} = 666,5.$$

Die Zusammensetzung des Salzes No. 1 entspricht daher der Formel: $KFl + (Ti_{1/2}Nb_{1/10}Il_{2/5})Fl_2 + \dot{H}$.

Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
$^1/_2$Ti	151,85			
$^1/_{10}$Nb	71,36	485,09	27,19	26,91
$^2/_5$Il	261,88			
1K		488,85	27,34	27,12
3Fl		701,40	39,18	39,58
1$\dot{H}$		112,50	6,29	5,91
		1787,84	100,00	99,52

Zusammensetzung des Salzes No. 2.

Nach derselben Methode, wie vorstehend angegeben, wurden aus 100 Th. dieses Salzes erhalten:

Wasser	5,83	
Metallsäuren . . .	44,25	
Schwefelsaures Kali	55,166	= 24,766 Kalium
Fluor	35,20	

At.-Gew. der Metallsäuren nach Kalium 873,3.

24,766 Kalium brauchen 11,84 Fluor um Fluorkalium zu bilden. Diese abgezogen von 35,20 Fluor bleiben 23,36 Fluor für die Metallfluoride. Die Proportion des Fluors im Fluorkalium zu dem Fluor in den Metallfluoriden ist daher 11,84 : 23,36 oder wie 1 : 1,973, mithin sehr nahe wie 1 : 2. Diese Proportion beweist, dass auch die in dem Salze No. 2. enthaltenen Metallfluoride nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt waren und dass mithin die Metallsäuren, aus denen dieses Fluorid bereitet worden war, 2 At. Sauerstoff enthielten und nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren. Da nun das At.-Gew. dieser Metallsäuren zu 873,3 gefunden wurde, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches 673,3. Dieses Gemisch besteht demnach aus: 1 At. Niobium und 2 At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713,6 + 1309,4)}{3} = 674,3.$$

Das Salz No. 2 war daher nach der Formel:

$$KFl + (Nb_{1/3}Il_{2/3})Fl_2 + \dot{H}$$

zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
$^1/_3$Nb $^2/_3$Il	674,3	34,10	34,116
1K	488,8	24,73	24,766
3Fl	701,4	35,48	35,200
1$\dot{H}$	112,5	5,69	5,830
	1997,0	100,00	99,912

Nach diesen Untersuchungen wurden als Zusammensetzung von 100 Th. der Metallsäuren des Aeschynits gefunden:

1 Titansäure		
a) durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali gingen in Lösung	31,78 Th.	
b) beim Schmelzen der rohen Aeschynitsäure mit Kalihydrat, Fällen der alkalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure und aus den Fluoriden wurden erhalten	7,72 „	
	39,50 Th.	
Niobsäure .	19,14	60,50
Ilmensäure .	41,36	
	100,00	

47,35 Th. der Metallsäuren des Aeschynits bestanden mithin aus:

Niobsäure	9,06
Ilmensäure	19,58
Titansäure	18,71
	47,35

100 Th. Aeschynit würden daher nach dieser neuen Untersuchung seiner Metallsäuren bestanden haben aus:

		Sauerstoff		Proportion
Niobige Niobsäure ($\ddot{N}b$) . .	9,06	1,98	14,11	1,788
Ilmenige Ilmensäure ($\ddot{I}l$) . .	19,58	4,70		
Titansäure	18,71	7,43		
Thorerde	22,91	2,77	7,89	1
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$)	15,96	2,32		
Yttererde	5,30	1,05		
Eisenoxydul	6,00	1,33		
Kalk	1,50	0,42		
Glühverlust	1,70	—		
	100,72			

Vorstehende Proportion des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säuren des Aeschynits von 1 : 1,788 führt offenbar zur Formel $\dot{R}\ddot{R}$, welche die Proportion 1 : 2 erfordert. Die Differenz dieser Zahlen ist eine Folge der Schwierigkeit der Trennung der Thorerde von der Titansäure. Dieselbe wurde bei meiner Analyse des Aeschynits durch überschüssiges kleesaures Ammoniak bewirkt, wobei kleesaure Thorerde gefällt wird, während kleesaure Ammoniak-Titansäure gelöst bleibt. Aber die gefällte kleesaure Thorerde wird dabei titanhaltig. Ich schätze die Quantität der Titansäure, die

dadurch zu wenig und die der Thorerde, die dabei zu viel erhalten wurde, auf ungefähr 3 p.C.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Differenzen schärfer ins Auge zu fassen, die noch in Betreff der Natur und der Zusammensetzung der Aeschynitsäuren zwischen Marignac und mir bestehen. Dieselben betreffen:

1) Die Proportion von Titansäure und den anderen Metallsäuren.

2) Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit.

3) Die Zusammensetzung der titanfreien Kalium-Metallfluoride.

4) Das spec. Gew. der Aeschynitsäuren.

5) Die Formel des Aeschynits.

Ad 1. Marignac erhielt aus 100 Th. Aeschynit 51,45 Th. Metallsäuren. 100 Th. der letzteren zerfielen bei verschiedener Behandlung bei 4 Versuchen in:

	a.	b.	c.	d.	Mittel
Titansäure	44,4	43,7	39,8	41,6	42,75
Andere Metallsäuren .	55,6	56,3	60,2	58,4	57,25
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Ich erhielt aus 100 Th. Aeschynit 47,35 Th. Metallsäuren und diese bestanden in 100 Th. aus:

Titansäure	39,5
Andere Metallsäuren .	60,5
	100,00

Dazu habe ich aber bereits bemerkt, dass ich wegen des Titansäuregehalts der Thorerde ungefähr 3 p.C. Titansäure zu wenig erhalten habe. Nach dieser Correctur würde also die Quantität der Metallsäuren in 100 Th. Aeschynit 50,35 Th. betragen haben, wodurch sich die Proportion der Titansäure zu den anderen Metallsäuren wie folgt stellt:

Titansäure	43,11
Andere Metallsäuren .	56,89
	100,00

Eine solche Proportion entspricht dem Mittel der von Marignac gefundenen Menge von Titansäure und der anderen Metallsäuren, wodurch diese Differenz gehoben ist.

Ad 2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit lässt sich leicht durch die Zinnprobe nachweisen. Wenn

man das Hydrat von 4 Gran dieser Säure mit 240 Gran starker Salzsäure, mit dem spec. Gew. von 1,19, in einem kleinen Glaskolben vermischt, 10 Gran Zinnfolie zusetzt und so lange erhitzt, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, so erhält man nach Zusatz von Wasser eine blaue Lösung, die aber beim Filtriren ihre blaue Farbe augenblicklich verliert und braun wird. Diese Reaction beweist, dass die Säure des Aeschynits grösstentheils aus Ilmensäure besteht, der nur wenig Niobsäure beigemengt ist. Reine niobige Säure, deren Darstellung bei Gelegenheit meiner Untersuchung der Columbite ausführlich angegeben wurde, giebt unter obigen Umständen eine intensiv blaue Lösung, die weder beim Filtriren noch beim Stehen an der Luft braun wird, sondern nach und nach und erst nach längerer Zeit farblos wird. Marignac hat früher angegeben, dass er bei der Zinnprobe niemals eine braune Färbung der Lösungen bemerkt habe, was seinen Grund darin hatte, dass Marignac zu diesen Versuchen zu schwache Salzsäure verwandte. Gegenwärtig hat aber Marignac ebenfalls gefunden, dass die von ihm für reine Niobsäure gehaltenen Substanzen bei Anwendung von starker Salzsäure bei der Zinnprobe braune Lösungen gaben, wodurch ihr Gehalt an Ilmensäure erwiesen ist.

Ad 3. Marignac bereitete mit Aeschynitsäure, die zuvor möglichst vollständig von Titansäure befreit worden war, Kalium-Metallfluorid, indem er das Hydrat der Säure in überschüssiger Flusssäure löste, ihr Aequivalent Fluorkalium zusetzte und successiv krystallisiren liess. Das erhaltene Salz wurde in reinem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dabei wurde ein blättriges Salz erhalten, von dem 100 Th., im zuvor entwässerten Zustande, gaben:

Schwefelsaures Kali .	61,55
Metallsäuren	47,24

Diese Proportion entspricht offenbar einer Verbindung, die nach der Formel:

$$2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H},$$

zusammengesetzt war.

Aber bei der Darstellung dieses Salzes sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen.

Das mit KFl verbundene Molekül RFl_2 hat nämlich grosse Neigung, sich beim Krystallisiren aus saurer Lösung in die Moleküle R_2Fl_3 und RFl_3 zu zerlegen. Man erhält daher bei successiver Krystallisation dieser Salze aus saurer Lösung, so lange noch Titanfluorid vorhanden ist, zuerst ein Salz No. 1, welches nach der Formel: $KFl + RFl_2 + \dot{H}$ $R = (Ti,Nb,Il)$ zusammengesetzt ist. Hierauf krystallisiren Salze No. 2 und No. 3 von verschiedener Form, theils blättrig, theils kurz prismatisch, die Gemenge verschieden zusammengesetzter Salze sind. Aus der sauren Mutterlauge krystallisirt zuletzt ein Salz No. 4 in langen nadelförmigen Prismen, welches die Zusammensetzung $3KFl + 2RFl_3 + 2HFl$ hatte.

Als ich obiges Gemenge der Salze No. 2 und No. 3 in reinem Wasser löste und krystallisiren liess, so erhielt ich blättrige Krystalle von denen 100 Th. gaben:

Wasser	6,75
Metallsäuren	43,10
Schwefelsaures Kali .	57,45

100 Th. des wasserfreien Salzes würden also gegeben haben:

Schwefelsaures Kali .	61,60
Metallsäuren	46,22

Dieses Salz hatte also offenbar eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das von Marignac erhaltene und war daher ebenfalls nach der Formel: $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Es lässt sich also jetzt leicht einsehen, wie Marignac sowohl, wie ich selbst, aus Aeschynitsäuren von der Zusammensetzung RO_2 ein Fluorid bekommen konnten, das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt war. Das Molekül RFl_2 hatte sich nämlich in die Moleküle $R_2Fl_3 + RFl_3$ zerlegt. Ersteres bildet mit KFl schwerlöslichere Verbindungen, welche zuerst krystallisiren, letzteres dagegen leichter lösliche, welche in der sauren Mutterlauge bleiben.

Um daher die Verbindung $KFl + RFl_2 + \dot{H}$ zu erhalten, müssen die titanfreien Salze vollständig aus der sauren Lösung auskrystallisirt werden. Hierauf löse man sie zusammen

mit den Salzen aus der Mutterlauge in wenig heissem Wasser und lasse durch Erkalten krystallisiren.

Ad. 4. Jetzt kann man auch begreifen, woher der Widerspruch in Marignac's Angaben in Betreff der specifischen Gewichte der Aeschynitsäuren kommt. Marignac fand das spec. Gew. der rohen Säure, wie sie durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhalten wird, zu 4,265. Ich hatte dasselbe bei verschiedenen Proben zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankend gefunden.

Ein ganz anderes spec. Gew. der Säure fand aber Marignac, als er dieselbe aus dem Kalium-Metallfluoride abschied, welches die oben angegebene Proportion von schwefelsaurem Kali und Metallsäure gegeben hatte. Das spec. Gew. dieser Säure betrug jetzt 4,526. Marignac ist der Ansicht, dass diese Differenz von Titansäure herrühre, welche der rohen Säure beigemengt war. Diese Ansicht kann aber nicht richtig sein, denn der durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Säure waren nur 11,3 p.C. Titansäure, mit einem mittleren spec. Gew. von 4,25, beigemengt. Zieht man das spec. Gew. dieser Menge von Titansäure von dem der rohen Aeschynitsäure ab, so bleibt eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,267 und diese Zahl differirt bedeutend von dem spec. Gew. der reinen niobigen Säure, welche 4,785 beträgt.

Nimmt man aber an, dass die Aeschynitsäure nach der Formel RO_2 zusammengesetzt sei, dass sie durch successive Krystallisation ihrer Kaliumfluoride aus saurer Lösung zerlegt werde und dass in Folge davon aus dem von Marignac untersuchten Fluoride eine Säure von der Zusammensetzung R_2O_3 erhalten wurde: so musste diese Säure auch ein höheres spec. Gew. besitzen, als die ursprüngliche Säure.

In der That betragen die spec. Gew. von:

Ilmeniger Ilmensäure ($\bar{\text{Il}}$) = 4,00,
Ilmeniger Säure ($\dddot{\bar{\text{Il}}}$) = 4,3,
Niobiger Säure ($\dddot{\bar{\text{Nb}}}$) = 4,785.

In einer Säure mit dem spec. Gew. von 4,526 würden daher ungefähr gleiche Theile ilmeniger Säure und niobiger Säure enthalten sein, denn unter dieser Voraussetzung erhält

man das spec. Gew. eines solchen Gemenges zu 4,542, wie aus nachstehender Berechnung hervorgeht:

$$\begin{array}{lcl} 0{,}50 \cdot 4{,}3 & = & 2{,}150 \\ 0{,}50 \cdot 4{,}785 & = & 2{,}392 \\ \hline 1{,}00 & = & 4{,}542 \end{array}$$

Ad. 5. Untersuchen wir jetzt noch wie sich die Zusammensetzung des Aeschynits nach Marignac's Analyse gestaltet, aber unter der Voraussetzung, dass die Aeschynitsäuren nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren.

Marignac erhielt aus dem Aeschynit 51,45 p.C. Metallsäuren.

100 Th. derselben gaben im Mittel 42,75 Titansäure und 57,25 Th. andere Metallsäuren.

51,45 Th. Aeschynitsäuren würden also bestehen aus

Titansäure	20,99
Andere Metallsäuren .	30,46
	51,45

Das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzte Fluorid gab:

Metallsäuren	47,24
Schwefelsaures Kali .	61,55

Hiernach berechnet sich das At.-Gew. der Metallsäuren zu 1670,9 und das des Metallgemenges zu 685,4. Das At.-Gew. der Metallsäuren mit 2 At. Sauerstoff beträgt demnach 885,4. In 30,46 Th. dieser Metallsäuren sind daher 6,87 Th. Sauerstoff enthalten.

Der Aeschynit besteht daher aus:

		Sauerstoff		Proportion
Zinnsäure	0,18	0,04		
Titansäure	20,99	8,33	15,25	2,12
Andere Metallsäuren . .	30,46	6,88		
Thorerde	18,75	2,22		
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$)	21,09	3,06		
Yttererde	1,12	0,22	7,18	1
Eisenoxydul	3,17	0,70		
Kalkerde	2,75	0,78		
Glühverlust	1,07	—		
	99,58			

Marignac's Analyse des Aeschynits führt also, ebenso wie meine, bei der Annahme, dass die in diesem Minerale

enthaltenen Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten, zu der einfachen Formel:

$$\dot{R}\ddot{R}$$

Dagegen nimmt Marignac an, dass der Aeschynit nach der Formel

$$5\dot{R}\ddot{T}i + 2\dot{R}_2\dddot{N}b$$

zusammengesetzt sei. Welche von diesen Formeln $\dot{R}\ddot{R}$ oder $5\dot{R}\ddot{T}i + 2\dot{R}_2\dddot{N}b$ ist nun die wahrscheinlichere?

XLVII.

Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits von der Küste Coromandel.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hatte Herr Professor Des-Cloizeaux die Güte, mir eine Probe des seltenen Tschewkinits von Coromandel zu schicken, der, so viel ich weiss, bisher nur in einem Exemplare vorhanden war, welches sich in der Sammlung von Beudant, unter der Bezeichnung, Mineral von der Küste Coromandel, vorfand.

Dieses Mineral wurde von Damour näher untersucht und als Tschewkinit erkannt.

Ich habe die mir geschickte Probe benutzt, um dieselbe mit dem Tschewkinit von Miask zu vergleichen und um dieselbe auf einen Gehalt an Thorerde zu prüfen.

Damour gab folgende Charakteristik des Tschewkinits von Coromandel:

Amorph. Schwärzlich braun. Schwach an den Kanten durchscheinend. Ritzt Glas. Spec. Gew. 4,26.

Die mir geschickte Probe hatte folgende Beschaffenheit: Amorph. Pechschwarz. Sehr dünne Splitter waren nur stellenweise mit brauner Farbe durchscheinend. Die Hauptmasse des Minerals war undurchsichtig. Bruch gross- und flachmuschlig. Bruchflächen glänzend, von in Metallglanz geneigtem Glasglanz. Pulver graubraun. Härte 6. Spec. Gew. 4,363.

Der Tschewkinit von Miask hat folgende Charaktere: Amorph. Schwarz. Undurchsichtig. Bruch ausgezeichnet glatt und flachmuschlig. Bruchflächen stark glänzend, von Glasglanz. Pulver dunkelbraun. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,55.

Die Analyse des Tschewkinits von Coromandel habe ich ganz so wie die des Tschewkinits von Miask ausgeführt.

Das ausgeglühte Mineral wurde von Salzsäure vollständig zersetzt, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausschied.

Die salzsaure Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und der geglühte Niederschlag mit Kalihydrat geschmolzen, wobei sich Thonerde löste.

Der von der Thonerde getrennte Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 1 Th. der Oxyde mit 100 Th. Wasser verdünnt und mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron gekocht. Dabei fiel ein Niederschlag, der nach dem Glühen 30,93 p.C. vom Gewicht des Minerals wog, also viel mehr betrug, als die darin enthaltene Titansäure. Dieser Niederschlag wurde in Hydrat verwandelt, dasselbe noch nass in wenig Salzsäure gelöst, mit der 100fachen Menge Wasser verdünnt und mit der 4fachen Menge vom Gewicht der Oxyde krystallisirtem oxalsauren Ammoniak versetzt.

Dabei wurde titanhaltige Thorerde abgeschieden, während der grösste Theil der Titansäure als kleesaure Ammoniak-Titansäure gelöst blieb.

Die titanhaltige Thorerde wurde geglüht, in Schwefelsäure gelöst, die neutrale Lösung mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Dabei wurde thorerdehaltige Titansäure abgeschieden, während der grösste Theil der Thorerde gelöst blieb und durch Ammoniak gefällt wurde.

Die so abgeschiedene reine Thorerde gab mit Schwefelsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, dessen concentrirte Lösung beim Erwärmen schwefelsaure Thorerde krystallinisch absetzte.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes hatte einen rein zusammenziehenden Geschmack. Gegen Reagentien verhielt sich diese Lösung wie folgt: Kleesaures Ammoniak bewirkte

einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löste.

Mit Kaliumeisencyanür entstand ein weisser Niederschlag.

Gallusgerbsäure bewirkte *keine* Fällung.

Die geglühte Erde wurde selbst von Schwefelsäure nur schwierig und langsam gelöst. Das beste Lösungsmittel war saures schwefelsaures Ammoniak.

Als Resultat der Analyse des Tschewkinits von Coromandel wurde erhalten:

	Nach meinen Versuchen		Nach Damour
Kieselsäure	19,63		19,03
Titansäure	19,00		20,80
Thorerde	14,40	40,50	38,38
Cerbasen	23,10		
Yttererde	3,00		
Eisenoxydul	9,02		7,96
Kalk	4,67		4,40
Talkerde	1,48		0,27
Manganoxydul	0,25		0,38
Thonerde	4,29		7,72
Glühverlust	1,16		1,30
	100,00		100,24

Der Tschewkinit von Miask enthielt nach meinen Versuchen:

Kieselsäure	20,68
Titansäure	16,07
Thorerde	20,91
Cerbasen	22,80
Yttererde	3,45
Eisenoxydul	9,17
Kalk	3,25
Manganoxydul	0,75
Uranoxydul	2,50
Glühverlust	0,42
	100,00

Aus einer Vergleichung dieser Analysen ergiebt sich, dass das Mineral von Coromandel in der That grösstentheils aus Tschewkinit besteht. Demselben ist aber noch ein anderes Mineral in wechselnder Menge beigemengt, das durch einen Gehalt an Thonerde und durch grössere Durchsichtig-

keit charakterisirt wird. Wegen dieser Beimengung lässt sich die Formel des Tschewkinits von Coromandel nicht berechnen.

XLVIII.

Laxmannit, ein neues Mineral.

Bei erneuter Durchmusterung der Krystalldrusen von Beresowsk, aus denen Berzelius den Vauquelinit entnahm und untersuchte, fand A. E. Nordenskjöld (Oefvers. of Akad. Förhandl. **24**, 1867, No. 10, p. 655), dass darin einige messbare Krystalle desselben sassen. Als er aber, um über die Identität sicher zu sein, zuvor eine Analyse derselben vornahm, zeigte es sich, dass in ihnen nicht blos Chromsäure, sondern auch Phosphorsäure enthalten war, wovon Berzelius in seiner Analyse nichts angiebt. Der Vf. betrachtet daher diese Krystalle als ein neues Mineral und nennt dies *Laxmannit*, nach dem durch seine sibirischen Reisen bekannten Professor, der wahrscheinlich zuerst die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen bei Beresowsk lenkte.

Behufs der Analyse löste der Vf. das Mineral theils in Salzsäure, theils in Salpetersäure, fällte im ersten Fall das Blei durch Zusatz von Alkohol als Chlorblei, im zweiten Fall durch Schwefelsäure. Das salzsaure Filtrat wurde vom Kupfergehalt durch unterschwefligsaures Natron, das salpetersaure durch Schwefelwasserstoff befreit. Aus beiden wurde nachher auf gleiche Weise durch Ammoniak ein Gemenge von Phosphorsäure und Chromoxyd nebst eine Spur Eisenoxyd ausgefällt und dasselbe mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen. Die wässerige Lösung dieser Schmelzen, vom Eisenoxyd abfiltrirt, wurden zur Abscheidung der Phosphorsäure verschieden behandelt, die aus der salzsauren Lösung erhaltene wurde nach der Reduction der Chromsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, die aus der salpetersauren Lösung erhaltene sogleich mit schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak gefällt, während der molybdänsaure Niederschlag für sich ebenfalls mit Magnesia-

salz behandelt wurde. Die überschüssige Phosphorsäure wurde in beiden Lösungen nach Filtration vom Chromoxyd etc. durch Magnesiamischung bestimmt. Das Wasser ermittelte man von dem bei 100° C. getrockneten Mineral durch Glühen und Auffangen im Chlorcalciumrohr.

Das Resultat der Analysen war

			Ber.
$\dot{Pb}$	61,26	61,06	61,48
$\dot{Cu}$	12,43	10,85	13,13
$\dddot{Fe}$	1,09	1,28	—
$\ddot{Cr}$	15,26	16,76	16,57
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	8,05	8,57	7,83
$\dot{H}$	1,31	0,90	0,99

entsprechend der Formel

$$(\dot{Cu}_{2/3}\dot{H}_{1/3})\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{Pb}\\ \dot{Cu}\end{matrix}\right\}_2\ddot{Cr} \text{ oder}$$

$$(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 2\dot{R}_3\ddot{Cr}_2 \text{ (s. unten).}$$

Da aber der Vf. sich nachmals überzeugte, dass unter jenen Erzstufen sich ähnliche für Vauquelinit angesehene Mineralien befinden, die bei der Analyse 60 p.C. Bleioxyd, 10 p.C. Kupferoxyd und fast gar keine Phosphorsäure gaben, andere wieder, die bei dem gleichen Blei- und Kupfergehalt bis 16 p.C. Phosphorsäure enthielten, so mag wohl Berzelius eines von solchen phosphorsäurefreien Mineralien untersucht und Vauquelinit genannt haben. Nun meint der Vf., dass bei allen diesen Mineralien eine Art Isomorphie zwischen $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$ und $\ddot{Cr}$ statt haben möge und von dieser Annahme aus construirt der Vf. für sie die gemeinsame Formel $a(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + b\dot{R}_3\ddot{Cr}_2$, worin $R = {}^2/_3Pb + {}^1/_3Cu$ ist. Für den speciellen Fall des Laxmannits lautet dann die Formel

$$(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 2\dot{R}_3\ddot{Cr}_2$$

und diese verlangt als procentige Zusammensetzung

$\dot{Pb}$	60,39
$\dot{Cu}$	10,75
$\ddot{Cr}$	18,41
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	9,27
$\dot{H}$	1,18

Die oben zaghaft angedeutete Isomorphie glaubt der Vf. gewissermaassen unterstützt durch die grosse Aehnlich-

keit im Axenverhältniss des Monazits $(\dot{R}_3\ddot{P})$ a : b : $^3/_2$c = 1 : 0,7462 : 1,3181 und Laxmannits $(\dot{R}_3\left\{\begin{matrix}\ddot{P}\\ \ddot{Cr}_2\end{matrix}\right.)$ a : b : c = 1 : 0,740 : 1,3854.

Die weiteren Eigenschaften des Laxmannits sind folgende:

Er bildet einige Linien dicke Krystallindividuen oder krystallinische Massen, als Ausfüllung von Drusen, deren Wände mit kleinen dunkelgrünen glitzernden Krystallen bedeckt sind. Bruch krystallinisch, derb oder erdig. Farbe dunkel oliven- bis pistaziengrün und grau. Pulver hellpistaziengrün. Härte = Kalkspath. Spec. Gew. = 5,77 bei 16°.

Im Kolben giebt das Mineral ein wenig Wasser, auf Kohle schmilzt es zu schwarzer Perle, mit Borsäure und Eisendraht Reaction auf Phosphor, mit Phosphorsalz grüne Perle. Mit Soda und Salpeter Chromsäure-Reaction. Mit Soda auf Kohle entstehen graue und kupferfarbige Metallkugeln.

Die Krystalle sind sehr kurz abgeschnittene monoklinische Prismen keilförmigen Aussehens mit scharfen Kanten, einige Flächen sind rund und gebogen, also unmessbar. Im Allgemeinen sind die Krystalle sehr flächenreich, darunter vorherrschend die Flächen des Prismas und des orthodiagonalen Domas. Axenverhältniss a : b : c = 1 : 0,7400 : 1,3854. Winkel zwischen Klinodiagonale und Hauptaxe 69° 46′.

XLIX.

Mineralanalysen.

Von der aufgelassenen Grube bei Westanå in Schonen (Schweden) hat C. W. Blomstrand eine Anzahl zum Theil neuer Mineralien untersucht (Oefvers. af Akad. Förhandl. 25, 1868, No. 3 u. 4, p. 197).

Bei der Analyse der Phosphate beobachtete der Vf. die Mangelhaftigkeit der bis jetzt üblichen Methoden zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure, insofern aus der

weinsauren ammoniakalischen Lösung die Phosphorsäure nicht vollständig fällt und eben so unbefriedigend ist die Berzelius'sche Methode, bei welcher die Thonerde nicht frei von Phosphorsäure wird und die Lösung noch phosphorsaure Thonerde enthält. Nur mittelst Molybdänsäure gelang unter allen Umständen eine scharfe Bestimmung der Phosphorsäure, gleichwohl bringt diese Methode anderweitige grosse Unbequemlichkeiten mit sich.

1) *Berlinit,* ein neues Mineral, $2\overset{...}{Al}\overset{.....}{P}+\dot{H}$.

Derbe Massen von graulicher oder blassrosenrother Farbe, auch farblos. Bruch uneben. Durchscheinend. Giebt im Kolben Wasser und brennt sich vor dem Löthrohr weiss, ohne zu schmelzen. Gleicht dem Quarz, giebt aber Thonerdereaction mit Kobaltlösung. Von Säuren kaum angreifbar, von schmelzenden Alkalien sehr leicht, die Schmelze löst sich in Wasser. Härte = nahezu der des Quarzes. Spec. Gew. = 2,64. Kommt sparsam vor in Quarz, von dem das Mineral durch einen schmalen Streifen Lazulith geschieden ist.

Die Analyse ergab

$\overset{.....}{P}$	54,45	54,73	54,57
$\overset{...}{Al}$	40,07	—	40,09
$\overset{...}{Fe}$	0,25	—	—
$\overset{...}{Mn}$	Spur	—	—
$\dot{H}$	4,61	3,70	4,05
$\overset{...}{Si}$	—	0,48	—

2) *Trolleït,* neues Mineral, $\overset{...}{Al}_4\overset{.....}{P}_3+3\dot{H}=3\overset{...}{Al}\overset{.....}{P}+\overset{...}{Al}\dot{H}_3$.

Derb, blassgrün, durchscheinend. Bruch eben bis schalig. Spec. Gew. 3,10. Härte etwas geringer, Löthrohr- und chemisches Verhalten ebenso wie des vorigen Minerals. Findet sich nie selbständig in grösseren Massen, sondern in Nestern und Gängen neben anderen Phosphaten.

Zusammensetzung

					nach Abzug der $\overset{...}{Si}$
$\overset{.....}{P}$	46,27	46,87	45,98	46,49	46,72
$\overset{...}{Al}$	—	—	—	42,96	43,26
$\overset{...}{Fe}$	—	3,02	2,22	2,96	2,75
$\dot{Ca}$	—	—	—	0,97	0,97
$\overset{...}{Si}$	—	—	0,68	—	—
$\dot{H}$	—	—	—	—	6,23

3) *Augelith,* neues Mineral, $\dddot{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 3\dot{H}$.

Hat deutlich 3 Blätterdurchgänge, starken Perlmutterglanz, dasselbe Löthrohrverhalten wie die vorigen, giebt aber mehr Wasser. Farblos oder blassröthlich. Spec. Gew. 2,77.

Findet sich sehr spärlich in anderen Phosphaten eingeschlossen, vielfach vermengt mit Kieselsäure in sehr wechselnden Mengen. Die Analyse ergab nach Abzug der Kieselerde folgende Zusammensetzung im Mittel aus 4 Analysen

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	35,04
$\dddot{Al}$	49,15
$\dddot{Fe}$	0,89
$\dot{Mn}$	0,31
$\dot{Ca}$	1,09
$\dot{H}$	12,85

4) *Attakolith,* neues Mineral.

Derb, undeutlich krystallinisch im Bruch. Lachsfarbig (daher der Name von ἀτταχένς). Härte = 5. Schmilzt leicht zu braungelbem Glas und giebt mit Soda starke Manganreaction. Von Säuren schwer zersetzbar. Spec. Gew. 3,09.

Zusammensetzung

					nach Abzug der $\dddot{Si}$ im Mittel	Sauerstoff
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	33,28	32,57			36,06	20,32
$\dddot{Al}$	28,06	26,26			39,75	15,20
$\dddot{Fe}$	2,77	4,49			3,98	
$\dot{Mn}$	7,10	7,54			8,02	5,82
$\dot{Ca}$	—	12,04			13,19	
$\dot{Mg}$	—	0,30			0,33	
$\dot{Na}$	—	—	0,41		0,45	
$\dddot{Si}$	8,26	8,94		$\dot{H}$	6,90	6,10

Daraus ergiebt sich die Formel $2(\dot{Ca}\dot{Mn})_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + \dddot{Al}_5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}_2 + 6\dot{H}$ oder wenn man die Kieselerde nicht für sich, sondern als Thonerdesilicat in Abzug bringt:

$$(\dot{Ca}\dot{Mn})_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + \dddot{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 3\dot{H}.$$

Fand sich nur in einem einzigen grösseren Klumpen und mit verhältnissmässig wenig fremden Phosphaten verunreinigt.

5) *Kirrolith,* neues Mineral, $2\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + \dddot{Al}_2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 3\dot{H}$.

Derb, von unebnem Bruch und blassgelb (χιῤῥός) von Farbe. Härte = 5—6. Spec. Gew. = 3,08. Schmilzt leicht

zu weissem Email, mit Soda Manganreaction gebend. Zersetzt sich fein gepulvert durch Salzsäure nach langer Zeit.

Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	39,17	39,36	
$\dddot{Al}$	—	21,02	
$\dot{Ca}$	27,94	28,07	
$\dot{Mn}$	—	2,14	
$\dot{Fe}$	—	0,87	
$\dot{Mg}$	—	0,20	
$\dot{Pb}$	—	0,11	
$\dot{H}$	4,98	—	4,69
Unlösliches	—	4,60	

Vorkommen sehr selten, in kleinen Parthien eingesprengt mit einem hellblauen Phosphat, welches ein Gemenge von Lazulith mit einem Thonerdesilicat sein mag.

6) *Svanbergit,* $(\dot{Ca}\dot{Pb})_3 + \dddot{Al}_3\dddot{S}_2 + 6\dot{H}$.

Gewöhnlich in körnigen Krystallaggregaten, selten deutlich auskrystallisirt. Begleiter Quarz oder Eisenglimmer. Spec. Gew. = 3,29. Blass honiggelb bis braunroth, durchscheinend. Kaum von Salzsäure, nur schwer von Schwefelsäure angreifbar. Giebt im Kolben Wasser von saurer Reaction und verliert in Weissgluth alle Schwefelsäure.

Nach Abzug von 2,01 p.C. Kieselsäure ist die Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$	15,70	16,33				
$\dddot{S}$	15,97	16,18	16,64	16,61	17,11	18,08
$\dddot{Al}$	34,95	35,29				
$\dot{Ca}$	16,59	17,07				
$\dot{Mg}$	0,24	—				
$\dot{Fe}$	0,73	—				
$\dot{Pb}$	3,82	—				
$\dot{H}$	12,21	—	11,75	11,90		

Nimmt man trotz der Schwankungen das Sauerstoffverhältniss von $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} : \dddot{S} : \dddot{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 5 : 6 : 9 : 3 : 6$, so kommt man auf die obige Formel, die sich von der aus Igelström's Analysen berechneten Rammelsberg'schen durch die doppelte Menge Wasser unterscheidet. Der ungewöhnlich grosse Natrongehalt in Igelström's Analyse ist für den Vf. kein Grund, die beiden Mineralien zu trennen, weil auch in manchen

Svanbergiten selbst vom Horrsjöberg das Natron fast fehlt und dafür Kalk eintritt. Beweis dafür eine Analyse des Dr. Svensson mit folgendem Ergebniss

$\dddot{\mathrm{P}}$	16,15
$\dddot{\mathrm{S}}$	13,92
$\dddot{\mathrm{Al}}$	39,57
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,79
$\dot{\mathrm{Ca}}$	11,79
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,93
$\dot{\mathrm{K}}$	0,43
$\dot{\mathrm{H}}$	14,74

Unter den Silicaten hat der Vf. den *Cyanit* untersucht. welcher in seinem Aeusseren ganz dem vom Horrsjöberg gleicht, aber in Westanå sehr sparsam vorkommt.

Zusammensetzung

$\dddot{\mathrm{Si}}$	38,82
$\dddot{\mathrm{Al}}$	58,93
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,40
$\dot{\mathrm{H}}$	1,37

7) *Westanit,* neues Mineral, $\dddot{\mathrm{Al}}_2\dddot{\mathrm{Si}}_3 + \dot{\mathrm{H}}$.

Gewöhnlich in strahlig krystallinischen Massen, zu Zeiten in gut ausgebildeten Krystallen, eingebettet in Pyrophyllit. Ziegelroth. Härte 2,5. Brennt sich weiss und schmilzt nicht. In Phosphorsalz schwache Eisenreaction. Von Säuren unangreifbar.

Zusammensetzung

			nach Abzug von 1,98 $\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{P}}$
$\dddot{\mathrm{Si}}$	42,53	42,91	43,44
$\dddot{\mathrm{P}}$	1,15	51,92	—
$\dddot{\mathrm{Al}}$	51,14		51,02
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,01	1,56	1,30
$\dot{\mathrm{H}}$	4,17	—	4,24

8) *Näsumit.*

Dieses früher vom Vf. im Kirchspiel Näsum gefundene kreideweisse sehr weiche Mineral kommt auch in Westanå vor in sehr geringer Menge mit dem oben beschriebenen Attakolith.

Zusammensetzung

		nach Abzug von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ als $\dddot{\mathrm{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$
$\ddot{\mathrm{Si}}$	48,79	50,91
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	2,41	—
$\dddot{\mathrm{Al}}$	28,44	27,86
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,30	1,36
$\dot{\mathrm{Mn}}$	0,34	0,36
$\dot{\mathrm{Ca}}$	13,21	13,82
$\dot{\mathrm{H}}$	4,21	4,39

Daraus die Formel

$$\dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}\ddot{\mathrm{Si}}_2 + \dot{\mathrm{H}}.$$

Ferner findet sich ein sehr spärlich auftretendes schwarzbraunes Mineral in dünnen Krystalltafeln, eingebettet in lose glimmerige Parthien des manganhaltigen Phosphats. Eine annähernde Analyse ergab die Zusammensetzung

$\ddot{\mathrm{Si}}$	30,47
$\dddot{\mathrm{Al}}$	30,45
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	15,00
$\dot{\mathrm{Mn}}$	8,55
$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,54
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,60
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	1,08
$\dot{\mathrm{H}}$	7,35

ungefähr entsprechend der Formel

$$\dot{\mathrm{R}}_2\ddot{\mathrm{Si}} + 3\dddot{\mathrm{Al}}\ddot{\mathrm{Si}} + 3\dot{\mathrm{H}}.$$

Endlich wurde ein braunrothes, mit den derben Phosphaten gemengt vorkommendes Mineral untersucht, welches vielleicht eine beliebige Mischung von Silicaten und Phosphaten ist, obwohl sich allenfalls eine Formel berechnen lässt. Es wird kaum von Säuren angegriffen.

Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	15,55
$\ddot{\mathrm{Si}}$	21,74
$\dddot{\mathrm{Al}}$	32,96
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	2,91
$\dot{\mathrm{Ca}}$	15,78
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,16
$\dot{\mathrm{H}}$	10,10

$$\dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 3\dddot{\mathrm{Al}}\ddot{\mathrm{Si}} + 5\dot{\mathrm{H}}.$$

L.

Zur Kenntniss des Thalliums.

Als J. W. Gunning einen Flugstaub der Schwefelsäurefabrik von Ruhrort auf Thallium verarbeitete, machte er gelegentlich der Reinigung des Chlorthalliums einige beachtenswerthe Beobachtungen (Chem. News 1868, No. 433, p. 138).

Wenn das Thallium aus einer Lösung, welche arsenige Säure und Arsensäure enthält, durch Salzsäure niedergeschlagen wird, so erhält man ein Präparat, welches arsenhaltig ist. Löst man den Niederschlag in Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein rothbraunes Schwefelmetall, welches man bisher für ein höheres Thalliumsulfuret angesehen hat. Allerdings existirt ein solches, aber es ist sehr unbeständig und wird nicht, wie Böttger angiebt, durch Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Natron zu Thalliumoxydulsalz erhalten, sondern nur wenn Thalliumoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Jenes rothbraune Schwefelmetall ist vielmehr nichts als ein Gemenge oder auch eine molekulare Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelthallium. Denn wenn man es mit Natronlauge behandelt, so wird es in ein schwarzes Pulver verwandelt, und das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Säure gelbes Schwefelarsen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was doch geschehen müsste, wenn ein höheres Thalliumsulfuret beigemengt gewesen wäre.

Dieses rothbraune Schwefelmetall entsteht auch, wenn man ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen mit ammoniakalischer Lösung von Thalliumoxydulsalz vermischt.

Adriaanz hat 6 solcher Niederschläge untersucht und gefunden, dass derjenige, welcher aus saurer Lösung von arseniger Säure und Thalliumsulfat durch Schwefelwasserstoff gefallen war, sich als Verbindung gleicher Aequivalente ansehen lässt.

				Ber. nach TlS,AsS_3
S	18,82	19,56	21,27	18,7
As	21,40	21,56	20,08	21,9
Tl	60,57	57,07	58,65	59,4

Die aus ammoniakalischer Lösung gefallene Substanz scheint dagegen etwas mehr Schwefelarsen zu enthalten.

Es folgt aus diesen Beobachtungen, dass Thallium vom Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden kann. Ferner verdankt der aus Schwefelkiesen gewonnene Schwefel seine orangegelbe Farbe oft der Anwesenheit des Thalliums.

Crookes fand in spanischen Schwefeln, die orangeroth bis dunkelgrau aussahen, bis zu 0,29 p.C. Thallium.

Was die Verarbeitung des erwähnten Flugstaubs auf Thallium anlangt, so erhielt der Vf. eine geringe Ausbeute, wenn er auf gewöhnliche Art mit Schwefelsäure auskochte und mit Salzsäure fällte, weil ein ansehnlicher Theil des Metalls als Oxyd TlO_3 anwesend ist. Am schnellsten kam der Vf. zur Ausbeute von 1 p.C., wenn er den Flugstaub mit Knochenasche und verdünnter Schwefelsäure erhitzte, um die leichtlöslichste Verbindung des Thalliums, das Phosphat, zu erzeugen. Zweimalige Auskochung genügte zur Entfernung alles Thalliums. Die phosphorsaure Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, das Filtrat mit schwefligsaurem Natron behandelt, mit Soda neutralisirt und mit Jodkalium gefällt.

Um das Chlorthallium zu zerlegen und reines Thalliumpräparat zu erlangen, fand der Vf. es am besten, das Chlorür durch unterchlorigsaures Natron in TlO_3 zu verwandeln und dieses ausgewaschen in Wasser mit schwefligsaurem Gas zu behandeln, wobei das leicht krystallisirbare Sulfat resultirt.

LI.

Ueber einige Kobaltamine.

Bei der Darstellung des sogenannten Luteokobaltchlorids hat E. Mills einige Beobachtungen über dieses und die Pentaminchloride gemacht. (Phil. Mag. [4] **35**, No. 237, p. **245**.)

Das Luteokobaltsalz (Hexammoniotrichlorid) wird leicht gewonnen, wenn Kobaltchlorür, Salmiak und Ammoniakflüssigkeit zusammen mit einem kräftigen Oxydans erhitzt werden. Wenn man z. B. je 15 Th. Salmiak, krystallisirtes

Kobaltchlorür und übermangansaures Kali mit $6^1/_4$ Th. Ammoniakflüssigkeit (starke) in einer mit Kautschuckpfropfen dicht zugebundenen Sodawasserflasche bei 70° etwa 20 Stunden lang erhält, so bildet sich eine orangefarbige Lösung und ein schwarzer Bodensatz (Mangan- und Kobaltsuperoxyd), auf welchen warzige Krystalle des Luteokobaltsalzes sitzen. Letztere löst man in Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, giesst die Lösung zu der abgegossenen orangegelben Lösung, setzt dazu noch das doppelte Volumen starker Salzsäure und lässt sie 24 Stunden stehen. Nach dieser Frist hat sich ein gelber Bodensatz gebildet, den man auf dem Filter mit Salzsäure und schliesslich mit Weingeist abwäscht. Er beträgt 71 p.C. von der theoretischen Menge des zu gewinnenden Luteosalzes.

Substituirt man der oben angegebenen Quantität übermangansauren Kali 1 Th. Kalibichromat, so steigert sich die Ausbeute auf 80 p.C. Luteosalz.

Auch wenn gleiche Theile Kobaltchlorür und Braunstein und das doppelte Gewicht Salmiak mit dem 4,4fachen Ammoniak genommen werden, erhält man reichliche Ausbeute.

Kobaltsuperoxyd wandelt sich fast ganz in Luteosalz um, wenn man es mit viel Salmiak und starkem Ammoniak bei 70° in zugemachten Röhren erhitzt.

Ferner entsteht das Luteosalz bei Behandlung ammoniakalischer Kobaltchlorürlösung mit Chlorkalk, Brom oder Jod, beim Erhitzen des Purpureo- (Pentamin-) chlorids auf 70° mit Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Salmiak, im letzteren Fall aber nur in höchst geringer Menge und keineswegs entsprechend der Gleichung $(NH_3)_5\text{Ꞓ}oCl_3 + NH_3 = (NH_3)_6\text{Ꞓ}oCl_3$. [Gleichwohl weicht das Resultat der vom Vf. mitgetheilten Versuche nicht weit davon ab. D. Red.]

Einwirkung des Wassers auf Luteokobaltchlorid.

Wenn man das Salz mit Wasser kocht, so fällt unter Entfärbung der gelben Lösung ein schwarzer Niederschlag, der nach Frémy bei Anwesenheit von Kali aus dem Hydrat des Co_2O_3, nach Gibbs und Genth aus Co_3O_4,3HO besteht. Der Vf. beobachtete, dass derselbe keine von beiden Zusam-

mensetzungen hat, wenigstens der aus dem Roseochlorid durch blosses Wasser erhaltene nicht. Vielmehr hinterliess derselbe, wenn er mit reiner Schwefelsäure ausgezogen und lange im Exsiccator getrocknet war, nach dem Glühen und Extrahiren mit Schwefelsäure Kieselerde, und zwar in folgendem Verhältniss:

Kobalt . . .	58,88	Daraus die procentige Zusammensetzung	75,37
Sauerstoff . .	19,24		24,63
Kieselerde . .	13,61	Diese stammt aus der stets stark angefressenen Glasröhre	
Wasser . . .	8,27		

Die in diesem Niederschlage enthaltene Oxydationsstufe des Kobalts entspricht am nächsten der Formel Co_4O_5, im Widerspruch mit den Angaben Frémy's, Gibbs' und Genth's und ganz unvereinbar mit irgend einer plausiblen Zersetzungsgleichung, deren auch keine aufgestellt werden kann für Gibbs' und Genth's Product. Das farblose von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirte Liquidum enthält freies Ammoniak, Salmiak und Kobalt.

Wenn Luteokobaltchlorid mit Wasser in zugeschmolzenem Rohr lange Zeit bei 100° erhalten wird, zersetzt es sich fast vollständig, das Filtrat enthält alles Chlor und eine Spur Kobalt, vom freien Ammoniak fehlt nur eine kleine Menge, die in Salpetersäure verwandelt ist, sonst wird die Hälfte davon an Chlor gebunden, die Hälfte frei. Auch hier ist das Kobalt als niedrigere Oxydationsstufe denn Co_2O_3 abgeschieden.

Einwirkung des Wassers auf Purpureokobaltchlorid.

Das sogenannte Purpureochlorid oder β-Pentammoniochlorid kann in der That leicht gewonnen werden durch Kochen einer ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit übermangansaurem Kali und nachher mit starker Salzsäure; aber für Darstellung im Grossen eignet sich dies Verfahren nicht. Vortheilhafter ist es, 5 Th. Chlorkobalt mit ebenso viel Salmiak in 100 Th. Wasser gelöst mit 22 Th. starkem Ammoniak und 2 Th. Chlorkalk 24 Stunden an der Luft stehen zu lassen und dann mit viel Salzsäure zu kochen.

Wenn das Purpureochlorid in Wasser lange Zeit bei

100° erhalten wird, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus von der Zusammensetzung:

Kobalt	57,31
Sauerstoff	18,84
Kieselerde	12,42
Wasser	11,43

Das so gebildete Kobaltoxyd ist offenbar mit dem oben beschriebenen Co_4O_5 identisch. Die Zersetzung ist aber hier langsamer und unvollständiger als beim Luteokobaltsalz.

Das *Roseokobaltchlorid* oder *α-Pentammoniochlorid* ist nach Gibbs und Genth schwer rein zu erhalten. Nach dem Vf. gelingt dies leicht, wenn man 5 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür in 90 C.C. Wasser löst und schnell 27,5 C.C. starkes Ammoniak und 2,5 Grm. übermangansaures Kali in 100 C.C. Wasser gelöst einträgt. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll nicht über 18° sein. Nach 24stündigem Stehen an offener Luft filtrirt man vom Niederschlag ab und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. gewöhnliche + 2 Vol. Wasser). Schliesslich fällt man durch ein Gemisch von 3 Vol. Salzsäure mit $^1/_3$ Vol. Weingeist, wäscht mit demselben und zuletzt mit Alkohol. An der Luft getrocknet besteht die Verbindung aus $5NH_3 . \text{Ꞓo}Cl_3 . \dot{H}_2$. Kocht man sie mit einer Spur Salzsäure, so geht sie sofort in das Purpureochlorid über.

Krystallisirtes Chlorkobalt untersuchte der Vf. auf seinen Wassergehalt und fand, dass das Salz zwischen Papier abgepresst die von Brooke und Marignac angegebene Zusammensetzung $CoCl + 6\dot{H}$ hatte.

Theoretische Betrachtungen. Die oben erwähnten Zersetzungen der Kobaltamine durch Wasser lehren, dass stets viel Salmiak entsteht, dass von dem frei werden sollenden Ammoniak ein Theil zu Salpetersäure wird, dass stets etwas Kobaltchlorür frei wird und dass das ausscheidende Oxyd die Formel Co_4O_5 hat. Diese Thatsachen sucht der Vf. durch folgende Betrachtungen zu erklären.

Zuerst entsteht Kobaltchlorür und freies Chlor nach dem Schema:

$$2(\text{Ꞓo}Cl_3 . 5NH_3) = 4CoCl + 10NH_3 + Cl_2 . \quad (I)$$

Ammoniak und Chlor und Wasser geben durch Wechselwirkung auf einander Stickstoff, Salpetersäure und Salmiak. Das Chlorkobalt aber wirkt so:

$$4CoCl + 2(\text{Ꞓo}Cl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = Co_4O_5 . n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl). \qquad (II)$$

Da aber (I) nothwendig im Vorsprung vor (II) ist, so bleibt schliesslich ein wenig Kobaltchlorür nach beendeter Reaction übrig. Die Menge des für Oxydation verfügbaren Chlors beträgt $^1/_6$ vom sämmtlich vorhandenen und ist äquivalent 1,02 p.C. des Ammoniaks für das Luteosalz, wenn man die Gleichung $3Cl_2 + 2NH_3 = N_2 + 6HCl$ ansetzt, oder äquivalent 0,38 p.C. des Ammoniaks, wenn man die Gleichung $4Cl_2 + NH_3 + 3\dot{H}_2 = \dot{H}\overset{:\cdot:}{N} + 8HCl$ wählt. Hieraus würde sich für die Salpetersäure 1,41 berechnen, womit die obigen Versuche für die Salpetersäure nicht übereinstimmen; diese betrug weit weniger. Vergleicht man aber die Menge des gefundenen freien Ammoniaks mit der theoretisch berechneten, so ergiebt sich ein Verlust, welcher sich zu dem im Filtrat enthaltenen Kobalt nahezu wie $6NH_3 : Co_4$ verhält. Daraus darf man schliessen, dass im Filtrat wirklich die Verbindung $4CoCl + 2(\text{Ꞓo}Cl_3(NH_3)_6)$ enthalten sei und durch ihre Einwirkung die Oxydationsstufe Co_4O_5 entstehe:

$$4CoCl + 2(\text{Ꞓo}Cl_3 . 6NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = (Co_4O_5)_2 + n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl) + 2NH_3.$$

Wahrscheinlich gilt diese Gleichung auch für die Zersetzung des Pentammoniochlorids durch Wasser, wenn man annimmt, dass das Hexammoniochlorid durch das freigewordene Ammoniak, welches ausserhalb der Wechselwirkung bleibt, gebildet wird. Mischt man die drei Substanzen in dem Verhältniss von $4CoCl, 2(\text{Ꞓo}Cl_3 . 6NH_3)$ und 20 C.C. Wasser, so erhält man eine in der Wärme sehr beständige Mischung.

Auf Grund dieser Betrachtungen untersuchte der Vf. das Verhalten des *Kobaltchlorürs gegen Purpureochlorid*, welches nach der Gleichung

$$4CoCl + 2(\text{Ꞓo}Cl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = 2Co_4O_5 + n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl)$$

erwartet wurde. Man kochte daher in vorstehenden Aequi-

valentverhältnissen (nur ein klein wenig mehr Chlorür wurde genommen) die beiden Salze an offener Luft $^3/_4$ Stunden lang und erhielt unter schwacher Ammoniakentwicklung einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat $\ddot{\text{Ɵ}}\text{o}_3\dot{\text{H}}_2$, in welchem $^{54}/_{70}$ von der Gesammtmenge des im Versuch angewendeten Kobalts enthalten war. Als derselbe Versuch in geschlossenem Gefäss bei 100° 48 Stunden lang wiederholt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	64,52	entsprechend $\dot{\text{C}}\text{o}\ddot{\text{Ɵ}}\text{o}_6$
Sauerstoff	24,71	
Kieselerde	5,63	
Wasser	5,14	

und enthielt alles in den angewendeten Salzen vorhandene Kobalt. Aus diesen Versuchen erklärt sich vielleicht die Abweichung in der Zusammensetzung des Kobaltoxyds, welche einerseits Frémy, andererseits Gibbs und Genth erhielten.

Wenn das Luteokobaltsalz mit Kobaltchlorür nach der Gleichung

$$6\text{CoCl} + 2(\text{ƟoCl}_3 . 6\text{NH}_3) + (6 + \text{n})\dot{\text{H}}_2 = 2\text{Co}_5\text{O}_6 + \text{n}\dot{\text{H}}_2 + 12(\text{NH}_3\text{HCl})$$

in geschlossenen Gefässen 50 Stunden bei 90° und noch 47 Stunden bei 110—120° behandelt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	59,27	entsprechend
Sauerstoff	22,02	$2(\text{Co}_5\text{O}_6\text{O}) = \dot{\text{C}}\text{o}_2\ddot{\text{Ɵ}}\text{o}_4$
Kieselerde	13,88	
Wasser	4,83	

und $^{21}/_{22}$ vom anwesenden Kobalt war darin enthalten.

Wurde das Luteosalz in dem Verhältniss von $2(\text{ƟoCl}_3 . 6\text{NH}_3)$ zu 4CoCl in zugeschmolzenen Röhren 47 Stunden auf 80—100° erhitzt, so schied sich nebst Kieselerde Kobaltoxydhydrat $\ddot{\text{Ɵ}}\text{o}_3\dot{\text{H}}_2$ aus. Das Filtrat war neutral und enthielt so viel Kobaltchlorür und Luteosalz, dass man daraus ersieht: die beiden Salze treten in Wechselwirkung mit einander in dem Verhältniss von 2 Hexammoniochlorid : 3 Chlorür.

Immer wurde das Glas, in welchem eines der angeführten Polyammoniaksalze unter Druck bei 60—120° digerirt worden, sehr stark angegriffen, namentlich das weiche blei-

haltige Glas, aber auch das harte. Letzteres lieferte durchschnittlich 5 p.C., ersteres 13—15 p.C. Kieselerde in den braunen Niederschlag. Wenn derselbe Versuch mit blossem Ammoniak ohne Kobaltaminsalz gemacht wurde, fand sich das weiche Glas nicht merklich angegriffen. Digerirt man Kobaltoxyd mit starker Salmiaklösung, so wird das Glas ein wenig angegriffen. Es scheinen demnach die Pentamin- und Hexaminsalze heftiger wie Kalihydrat zu wirken.

Wenn Purpureosalz statt mit Ammoniak mit Anilin, Pyridin oder Aethylamin digerirt wird, so entsteht stets nur Hexammoniosalz, zum Beweis, dass das bei der Behandlung des Purpureosalzes entstehende Hexammoniosalz seine Entstehung dem aus dem Purpureosalz austretenden, nicht dem freien Ammoniak verdankt und dass dabei die zersetzende Wirkung des Wassers unerlässlich ist.

LII.

Ueber das Rhodium.

Für das Studium der Eigenschaften dieses Metalls, welches höchst wahrscheinlich von den Chemikern, die sich bisher damit beschäftigten, nicht ganz rein erhalten worden war, hat R. Bunsen als Darstellungsmaterial das aus den Mutterlaugen vom Platinchloridsalmiak durch Eisen ausgefällte Metallgemisch benutzt, welches reich an Palladium und Rhodium ist, aber von allen anderen Platinmetallen ebenfalls grössere oder geringere Mengen enthält. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 265.)

In dieser ersten Mittheilung über die Resultate seiner Versuche beschäftigt sich der Vf. nur mit der Methode der Trennung aller vorhandenen Platinmetalle von einander, welche abweichend von Claus' Verfahren gewählt wurde, da letzteres die Scheidung des Platins und Irids vom Rhodium auf die Behandlung mit gesättigter Salmiak- oder Chlorkaliumlösung gründet, während doch eine solche mit Rhodiumsalz gesättigte Chloridlösung erhebliche Mengen Kalium-Iridiumchlorid auflöst.

I. Die nächste Operation bestand im schwachen Glühen des fraglichen Metallgemisches mit $^1/_2$—$^1/_3$ seines Gewichts Salmiak bis zur völligen Verflüchtigung des letzteren, wodurch die schleimige Kieselerde pulverförmig, Iridium, Rhodium und Ruthenium unlöslich gemacht und die nicht zur Platingruppe gehörigen Metalle theilweis in Chloride verwandelt wurden. Mit roher käuflicher Salpetersäure zur Syrupsconsistenz eingedampft entwickelt sich dann gerade so viel Chlor, dass das Platin als Chlorid und das Palladium (wegen des vorhandenen Kupfers und Eisens) als Chlorür in Lösung gehen. Die mit Wasser vermischte und filtrirte Lösung giebt mit KCl gesättigt eine reichliche Menge gelbes Platindoppelsalz, welches mit Chlorkaliumlösung und dann mit Spiritus gewaschen wird. Die abgegossene Mutterlauge, in einer grossen verschliessbaren Flasche mit Chlor öfters geschüttelt (bis zur Sättigung), scheidet einen zinnoberrothen Niederschlag aus, der vorwaltend aus Kalium-Palladiumchlorid besteht, aber noch Platin (etwas über $^1/_4$ seines Gewichts als Kaliumdoppelsalz), Eisen, Kupfer, Rhodium und Iridium enthält. Die Mutterlauge von allen diesen successiven Fällungen hinterliess, eingedampft und mit wenig Wasser behandelt, nur noch einen schmutzig gelben Rückstand von Platinchloridkalium und in der Lösung befand sich nur Kupfer und kein durch Zink fällbares Platinmetall mehr.

Die Reinigung des zinnoberrothen Niederschlags geschah in folgender Weise: er wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure eingedampft und mit Chlorkaliumlösung behandelt — Abscheidung reinen $KPtCl_3$. Das braune Filtrat gab eingedampft lauchgrüne grosse Krystalle von Kaliumpalladchlorür, frei von anderen Platinmetallen. Die Mutterlauge davon, mit Natronlauge neutralisirt, liess Eisen- und Kupferoxyd fallen, und gab hierauf mit Jodkalium alles Palladium als Jodür. Es ist Vorsicht hierbei nöthig, weil Ueberschuss von Jodkalium leicht Jodpalladium löst. Aus dem erhaltenen Jodpallad wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom das Jod als Wasserstoffsäure wieder gewonnen.

Die Mutterlauge, aus der das Jodpallad gefällt ist, dampft man mit etwas KJ zur Trockne und erhält so ein

wenig Jodrhodium und Jodirid, welche man mit dem später zu verarbeitenden Material vereinigt.

II. Der Rückstand von der Behandlung in I mit Salpetersäure wird zunächst einer Art von Reinigung von Kieselerde, Tiegelbrocken u. dergl. und einer Zubereitung der Metalle für die nun folgende Aufschliessung unterworfen. Man schmilzt zu diesem Zweck Zink in gelinder Hitze, streut ein wenig Salmiak darauf und erreicht dadurch eine Reinheit und Leichtbeweglichkeit des Metalls, in Folge welcher es dem Quecksilber gleicht und alle mit ihm verbindbaren Metalle augenblicklich aufnimmt. Trägt man nun den besagten Rückstand in das 8fache seines Gewichts schmelzenden Zinks und unterhält einige Stunden das Schmelzen unter zeitweiligem Aufstreuen von Salmiak, und lässt nachher erstarren, so besteht der Tiegelinhalt aus 3 Schichten, deren oberste leicht durch Hammerschlag zu entfernende frei von Platinmetallen ist; die zweite dünne enthält in der Chlorzinkmasse eingebettete poröse Brocken einer Legirung von Zink mit Platinmetallen; die unterste macht den oft krystallisirten Regulus aus. Mit diesem vereinigt man die aus der zweiten Schicht ausgeschlämmten Brocken, schmilzt das Ganze noch einmal unter Zusatz von Zink und Salmiak um und giesst in Wasser. Die Granalien werden heftig und schnell von Salzsäure angegriffen und die dabei niederfallenden Platinmetalle lassen sich leicht auswaschen. Sie sind verunreinigt durch Blei, Kupfer, Eisen und Zink und werden von diesen Metallen nicht durch Salpetersäure oder Königswasser, worin sich viel der Platinmetalle lösen würden, sondern durch blosse Salzsäure befreit. In dieser lösen sich nicht nur Eisen und Zink, sondern auch Blei und Kupfer und zwar unter Wasserstoffentwicklung auf, weil die Platinmetalle mit den anderen ein galvanisches Element bilden. Wenn z. B. Blei für sich mit Chlorwasserstoffsäure bei 100° in 20 Minuten 23,5 Vol. Wasserstoff entwickelt, so giebt dasselbe Blei unter gleichen Umständen bei Zusatz einer Kalium-Iridchloridlösung 58 Vol. Wasserstoff. Für Kadmium sind diese Zahlen resp. 9,1 und 1040, für Kupfer 0 und 18,4, für Zinn 80 und 920.

Das Gemisch der aus Zink abgeschiedenen Platinmetalle ist ein feines schwarzes Pulver, welches bei mässiger Hitze unter Feuererscheinung explodirt, ohne irgend ein Gas zu entwickeln, was der Vf. dem Uebergang aus einem allotropen Zustand in den andern zuschreibt. Es besteht aus Rhodium und Iridium, verunreinigt durch Spuren der anderen Platinmetalle und Blei, Kupfer, Eisen und Zink. Man mischt es mit der 3—4fachen Menge entwässerten BaCl aufs Innigste und behandelt es in einem eigens vorgerichteten Apparat (man sehe die der Originalabhandlung beigegebene Tafel) im Chlorstrom so lange, bis eine Schicht Eisenchlorid im Hals des Kolbens sublimirt hat. Dann laugt man die rostbraune Masse mit Wasser aus und erhält eine Lösung, welche alle anwesende Metalle enthält, und einen Rückstand, der wesentlich aus Ruthenium besteht. Von 65 Grm. des Gemisches wurden 57 durch Chlor in Lösung gebracht.

Aus dieser Lösung wurde durch Schwefelsäure genau der Baryt entfernt und darauf durch Wasserstoff die Platinmetalle gefällt. Dies geschah in einem geräumigen kaum halb gefüllten Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Pfropfen ein mit einem grossen Döbereiner'schen Apparat in Verbindung stehendes Rohr den Wasserstoff oben unter dem Pfropf eintreten liess, während ein zweites Rohr kurz über der Flüssigkeitsoberfläche das Gas ableitete, so lange bis aller Wasserdampf im leeren Raum ausgetrieben war. Dann schloss man das Ableitungsrohr, das Zuleitungsrohr aber blieb offen, während der Kolben 5—6 Tage bei 100° erhalten wurde. Zuerst schieden sich Pt und Pd aus, dann folgte Rh und zuletzt überwog Ir, alle in Form von glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten. Sie wurden mit Königswasser gekocht, dadurch Pt und Pd entfernt und nach obiger Weise von einander geschieden, aber die Mutterlauge davon enthielt auch noch Rh und Ir, die als Jodide niedergekocht und für spätere Scheidung bei Seite gesetzt wurden.

Das in Königswasser Unlösliche wird in Wasserstoff geglüht und wie vorher mit Chlorbaryum im Chlorstrom behandelt, die Lösung der Chlormetalle wie oben angegeben von

den letzten Spuren Platin und Palladium befreit und nun zur *Trennung des Iridiums vom Rhodium* geschritten. Diese geschieht folgendermaassen.

Man dampft die braunrothe Lösung mit Salzsäure ein, filtrirt, setzt viel $\dot{N}a\ddot{S}_2$ zu und lässt einige Tage kalt stehen. Es erfolgt ein citronengelber Niederschlag von schwefligsaurem Natron-Rhodium, die Lösung entfärbt sich fast. Im Wasserbad erwärmt setzt sie einen gelblich-weissen Niederschlag ab, dieser ist dasselbe Rhodiumdoppelsalz, gemengt mit ein wenig des analogen Iridiumsalzes. Wird das Filtrat zu kleinem Volum eingedampft, so erscheinen noch zwei Niederschläge: ein weisslich-gelber flockiger von Iridiumsalz mit Spuren Rhodium, und ein schwerer aus Krystallschuppen bestehend, der Iridium und vielleicht ein neues Metall enthält. In der Mutterlauge verblieben nur noch Spuren von Platinmetallen.

Die erwähnten gelben schwefligsauren Doppelsalze trägt man in erhitzte concentrirte Schwefelsäure ein und raucht deren Ueberschuss gerade ab. Behandelt man den Inhalt nun mit Wasser, so löst sich schwefelsaures Iridiumsesquioxyd mit chromgrüner Farbe und das Rhodium bleibt als fleischrothes Doppelsalz zurück. Dieses ist schwer und kann mit Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gekocht, auch bis 250° C. erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Beim Glühen zerfällt es in Rhodium und Natronsulfat.

Die iridiumhaltigen Sulfite geben bei der letztgenannten Behandlung ein unreines Rhodium, das zweckmässig nochmals im Chlorstrom mit Chlorbaryum aufgeschlossen und einer gleichen Behandlung unterworfen wird.

Die grüne Iridiumsalzlösung dampft man ein und glüht den Rückstand in einem Porcellantiegel (im hessischen stehend) im Kohlenfeuer stark, wodurch Iridiumsesquioxyd entsteht und beim Auslaugen des Natronsulfats als schwarzes Pulver erhalten wird.

Das Resultat dieser Verarbeitung war folgendes. Aus 1 Kilogrm. der Platinrückstände wurden gewonnen:

117,5	Grm.	$KPtCl_3$,
77	„	PdJ,
19	„	$KPdCl_3$,
33,2	„	schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron,
9,1	„	Ir_2O_3,
4,5	„	iridiumhaltiges Ruthenium.

LIII.

Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids.

Seine früheren Untersuchungen über die Tantal- und Niobfluoride führten Marignac zu analogen Untersuchungen über die Fluoride des Antimons und Arsens, indem er hier Stützen für seine Theorie über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen zu finden hoffte (Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. t. 28).

Obwohl nun zunächst kein einziges Beispiel des Isomorphismus mit entsprechenden Niob- oder Tantalfluoridverbindungen sich ergeben hat, hält der Vf. die Frage doch noch nicht für abgeschlossen, weil die Antimon- und Arsenfluorid-Doppelsalze zu schlecht krystallisiren, als dass die aus den wenigen krystallographisch bestimmbaren Verbindungen gezogenen Schlüsse verallgemeinert werden dürften.

Die Resultate der Untersuchungen des Vfs. sind folgende:

1) Die Antimonfluorid-Verbindungen.

Ueber diese existirt neuerdings nur eine Arbeit von Flückiger (dies. Journ. 58, 72), welcher die Verbindungen des Antimonfluorürs, SbF_3, mit anderen Fluormetallen untersuchte. Er war nicht im Stande, die Antimonsäure in ein correspondirendes Fluorid zu verwandeln, während dem Vf. dies leicht gelang, und wenn man sich nach der wahrscheinlichen Ursache dieses Misslingens fragt, so könnte man höchstens muthmassen, Flückiger habe die Anwesenheit des Antimons in der Lösung des Fluorids durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen gesucht, was allerdings nicht angeht. Denn das Antimonfluorid, mit Schwefelwasserstoff gesättigt,

zeigt erst am zweiten Tage einen geringen Niederschlag, dessen Menge sehr allmählich sich vergrössert.

Das Antimonfluorid ist nicht krystallisirt zu gewinnen, es wird im Vacuo gummiartig und beim Erhitzen zersetzt es sich. Wenn seine saure Lösung mit Alkalien neutralisirt wird, so erhält man schwierig krystallisirbare Doppelfluoride, die sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich sind und im trockenen Zustande sich unzersetzt erhalten, durch Auflösen und Abdampfen aber in Oxyfluoride zerfallen. Ihre Lösung wird weder durch Säuren noch durch Schwefelwasserstoff noch durch Alkalien oder deren Carbonate sogleich getrübt, im letzteren Fall entsteht nach einiger Zeit, schneller beim Kochen, eine Fällung.

Kalium-Antimonfluorid, $KF . SbF_5$, entsteht beim Concentriren der Lösung des gummiartigen antimonsauren Kalis in Flusssäure. Dünne rhombische Tafeln, sehr leicht löslich, luftbeständig.

Werden sie mit überschüssigem Fluorkalium krystallisirt, so scheiden sich schöne glänzende Krystalle, $2KF . SbF_5 + 2H_2\Theta$, aus, die dem monoklinischen System angehören (Axenverhältniss $a:b:c = 1,805:1:1,13$ Winkel $o = 89^0 16'$). Die Krystalle schmelzen bei etwa 90^0 und geben neben dem Wasser gleichzeitig Flusssäure ab.

Natrium-Antimonfluorid, $NaF . SbF_5$, erhält man durch Auflösen der folgenden Verbindung in Flusssäure und Verdampfen. Anscheinend würfelförmige, aber das Licht doppelt brechende Krystalle, welche zerfliesslich sind und 1,5—2,5 p.C. hygroskopisches Wasser enthielten. Trocken sind sie beständig, feucht erwärmt zersetzen sie sich in

Antimonoxyfluorid-Fluornatrium, $NaF . Sb\Theta F_3 + H_2\Theta$. Dieses Salz erhält man, wenn eine saure Lösung von Antimonfluorid mit kohlensaurem Natron versetzt und concentrirt wird. Kleine hexagonale Prismen mit Combinationen sehr spitzer Rhomboëder oder auch Dihexaëder, sehr leicht löslich, zerfliesslich.

Ammonium-Antimonfluorid, $NH_4F . SbF_5$. Kleine etwas zerfliessliche Nadeln (hexagonal). Mit überschüssigem Fluorammonium krystallisirt scheidet sich in etwas zerfliesslichen

geraden rhombischen Prismen (Axenverhältniss a : b : c = 0,9827 : 1 : 1,140) die Verbindung $2(2NH_4F.SbF_5) + H_2\Theta$ aus.

2) Die Arsenfluorid-Verbindungen.

Von diesen hat der Vf. nur einige Kalium-Doppelsalze dargestellt, welche noch schwieriger als die vorigen krystallisirt zu erhalten sind. Sie werden, wiewohl langsam, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und wenn man sie mit Schwefelsäure abraucht und unter der Rothgluth bleibt, so geht kein Arsen weg. Trocken sind sie wohl beständig, in Lösung aber zersetzen sie sich leicht.

Kalium-Arsenfluorid, $2(KF.AsF_5) + H_2\Theta$, scheidet sich aus einer sehr concentrirten Lösung des arsensauren Kalis in Flusssäure in kleinen flächenreichen Krystallen des geraden rhombischen (zweigliedrigen) Systems aus (Axenverhältniss a : b : c = 0,8396 : 1 : 0,2517). Sie schmelzen leicht und geben Wasser mit Flusssäure aus.

Kalium-Arsenoxyfluorid, $KF.As\Theta F_3 + H_2\Theta$, bildet sich sowohl durch wiederholtes Abdampfen des vorigen Salzes wie auch durch Lösen des arsensauren Kalis in ungenügender Flusssäure. Sehr spitze rhombische Blätter.

Kalium-Arsenfluorid, $2KF.AsF_5 + H_2\Theta$, entsteht aus jedem der beiden vorigen Salze, wenn sie mit überschüssigem Fluorkalium aus Flusssäure zum Krystallisiren gebracht werden. Glänzende luftbeständige Prismen des zweigliedrigen Systems (Axenverhältniss a : b : c = 0,8847 : 1 : 0,6453).

Durch wiederholtes Eindampfen dieser Verbindung erhält man ein in glänzenden Krystallen anschiessendes Oxyfluorid, dessen Zusammensetzung $4KF.As_2\Theta F_8 + 3H_2\Theta$ oder vielleicht $2KF.AsF_3 + 2KF.As\Theta F_3 + 3H_2\Theta$ ist.

Die Analyse der vorgenannten Verbindungen führte der Vf. in folgender Weise aus:

1) Das Wasser wurde durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd ermittelt. Das Ammonium-Antimonfluorid wurde mit Kalk erhitzt zur Bestimmung des Ammoniaks als Verlust.

2) Um das Antimon und Alkali zu ermitteln, wurde das betreffende Salz mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht (wobei kein Antimon sich verflüchtigt), der Rückstand im

Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff lange digerirt, das Filtrat eingedampft und geglüht.

3) Eine approximative Bestimmung des Fluors (um die Oxyfluoride von den Fluoriden zu unterscheiden) geschah in folgender Weise: die doppelte Menge von der des zu analysirenden Salzes an kohlensaurem Kalk wurde causticirt und in Wasser mit Schwefelwasserstoff zur Lösung gebracht. Diese setzte man (filtrirt) zu der Lösung des Fluorsalzes und hierauf das gleiche Gewicht reines kohlensaures Kali. Dann wurde einige Stunden lang in verschlossenem Kolben warm digerirt und der Niederschlag, auf dem Filter ausgewaschen, nach H. Rose's Vorschrift behandelt. Im Filtrat kann das gelöste Schwefelantimon ausgefällt und bestimmt werden.

LIV.

Spectralreactionen verschiedener Flüssigkeiten.

Reynolds hat das Verhalten verschiedener Farbstofflösungen in einem Spectroskop geprüft, welches ein Schwefelkohlenstoffprisma von 59° brechender Kante enthielt (Chem. News 1868, No. 452, p. 49).

Bekanntlich hat Anderson aus der Opiansäure eine Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins dargestellt und der Vf. hat diese mit dem aus Krapp gewonnenen Alizarin verglichen. Sie verhalten sich beide im Spectroskop ganz verschieden. Denn das Krapp-Alizarin zeigt 2 Absorptionsstreifen, einen bei Fraunhofer's b (stark) und einen bei F (schwach), das andere Alizarin hat einen sehr starken bei D und einen bei F (verwaschen uud in den letzten brechbarsten Theil, der ganz absorbirt wird, verschwindend).

Rufigallussäure, durch Schwefelsäure und Gallussäure bereitet, hat bekanntlich ebenfalls Aehnlichkeit mit Krapp-Alizarin, unterscheidet sich aber durch die Spectralreaction. Ihre Lösung in Schwefelsäure (hinlänglich verdünnt) zeigt 4 Absorptionsstreifen, davon der bei D und E stark, der zwischen b und F und F und G schwach. Beim Erhitzen ver-

schwinden sie und kehren beim Erkalten wieder zurück. Alaun bildet mit Rufigallussäure eine purpurne Lösung, die viel Licht zwischen D und F absorbirt, die anderen Spectraltheile aber hell lässt. Ganz anders Alizarin.

Murexid aus Harnsäure und der Purpurfarbstoff aus Amalinsäure verhalten sich spectroskopisch nicht merklich verschieden, auch wenn man zu jedem Kalihydrat zusetzt. Es ist nur das Spectrum im Grün etwas geschwächt, ohne Absorptionsstreifen darzubieten. Wenn aber der Purpurfarbstoff statt aus Amalinsäure aus reinem Caffeïn mit Salzsäure, chlorsaurem Kali und Zusatz von Ammoniak bereitet wird, so dass das letztere auf der Lösung schwimmend sich erst allmählich damit mischt, so zeigt die so entstandene purpurfarbige Lösung zwei scharfe Absorptionsbänder, eins zwischen D und E, das andre zwischen b und F.

Abkochung von *Campecheholz* besitzt einen starken Absorptionsstreifen nahe bei D, der sich nach E hin abschattirt von F bis Ende. Das Violett ist alles absorbirt; ebenso wenn Ammoniak zugesetzt wird, nur tritt dann ein neuer Streif zwischen b und F (schwach) dazu; erwärmt man mit Alaunlösung, so ist nur der Streif bei D sichtbar. Der alkoholische Campecheholzauszug ist blassgelb und absorbirt nur die blauen Strahlen bei b, sonst nichts; setzt man Ammoniak zu, so entsteht das scharfe Band bei D und alles übrige ist hell. Ganz so verhält sich reines an der Luft oxydirendes Hämatoxylin.

Wässrige Infusion von *Brasilienholz* (*Caesalp. crispa*) ist blass braungelb und hat einen starken Absorptionsstreif zwischen D und E und einen viel schwächeren zwischen E und b, während von da an bis Ende des Violett alles absorbirt ist. Zusatz von Säure macht letzteren verschwinden und zeigt den ersteren nur verwaschen. Zusatz von Ammoniak macht die Lösung schön rubinroth und sie zeigt dann nur einen Absorptionsstreif zwischen D und E, während beide Enden des Spectrums klar und hell sind. Erwärmt man den wässrigen Auszug mit Alaunlösung, so tritt allgemeine Absorption des Grün ein. Der alkoholische Auszug des Brasilienholzes verhält sich genau so.

Preisser's farbloses Brasilin verhält sich mit Ammoniak behandelt ebenso wie die obige Lösung.

Das weingeistige Infus von *Rothholz* (Camwood or Barwood) besitzt drei Absorptionsstreifen, einen starken bei b, einen etwas schwächeren zwischen F und G (näher an F) und einen ganz schwachen verwaschenen bei G. Setzt man Kali oder Ammoniak zu, so zeigt die neue purpurrothe Lösung nur zwei Streifen, einen schwachen bei D und einen stärkeren bei F. Kocht man mit einem Tropfen Alaunlösung, so verschwinden alle Streifen und das Spectrum schattirt sich nur dunkel zwischen E und F. Aehnliches tritt ein bei Zusatz von Salpetersäure, aber die Schattirung findet zwischen D und E statt.

LV.

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze.

Von

H. Hlasiwetz.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. April 1867.)

Strecker sprach, nachdem er aus der Galläpfelgerbsäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure und Zucker erhalten hatte, zuerst die Vermuthung aus, dass auch andere Gerbsäuren einer solchen Spaltung nach Art der Glucoside fähig sein dürften, und theilte damals schon mit, dass ihm auch die Catechugerbsäure, Glucose geliefert habe*).

Später fand Stenhouse, dass die Sumachgerbsäure identisch ist mit Eichengerbsäure und Zucker liefert.

Auch aus den Gerbstoffen der Weidenrinde, der Valonia *(Quercus aegilops)*, der Mirobolanen *(Terminalia Chebula)*, der Granatäpfelrinde und der Rinde von *Quercus pedunculata* erhielt er Zucker. Der Gerbstoff des Thees dagegen gab ihm weder Zucker noch Gallussäure**).

---

*) Dies. Journ. **56**, 184. Neubauer war diese Zersetzung der Catechugerbsäure nicht gelungen. Dies. Journ. **67**, 257.

**) Jahresber. d. Chem. 1861, p. 383. Diese letztere Angabe ist

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren oder indifferente, amorphe, braune Substanzen, und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phloroglucin.

Es fällt nun sofort auf, dass durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in einer Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältniss ganz allgemein aus.

	Zerfällt in
Galläpfelgerbsäure . . .	Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure	Zucker und Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	Zucker und Kaffeesäure
Chinagerbsäure	Zucker und Chinaroth
Chinovagerbsäure . . .	Zucker und Chinovaroth
Filixgerbsäure	Zucker und Filixroth
Ratanhiagerbsäure . . .	Zucker und Ratanhiaroth
Quercitrin	Zucker und Quercetin
Rutin	Zucker und Quercetin

	Giebt mit Kalihydrat oxydirt	
Gallussäure . . .	Pyrogallussäure	und Kohlensäure
Ellagsäure . . .	Gallussäure *)	und ?
Kaffeesäure . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Chinaroth . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Chinovaroth . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Filixroth	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Ratanhiaroth . .	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Quercetin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Maclurin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Luteolin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Scoparin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Catechin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Kastanienroth **) .	Protocatechusäure	und Phloroglucin.

durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thees mitgetheilt habe, widerlegt.

*) Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

) Rochleder, dies. Journ. **100, 346.

Geht man auf die Constitution der Gerbsäuren näher ein, so wirft sich vor allem die Frage auf, ob sie auch wirkliche Glucoside sind, weil sie Zucker bei der Zersetzung liefern wie diese.

Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein scheint nicht ausreichend, um diese Frage bestimmt zu bejahen.

Nichts beweist, dass der Zucker in ihnen schon präformirt oder so vorbereitet war, wie in den echten Glucosiden.

Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph.

Diese äusseren Eigenschaften sind nicht ganz gleichgiltig, weil sie doch mit bedingt sind durch die Eigenschaften der Bestandtheile.

Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die echten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Auf eine nähere Charakterisirung dieser zuckerartigen Substanzen ist darum nicht näher eingegangen. Wer sich mit diesem Gegenstande näher befasst hat, kennt die Schwierigkeiten die es hat, mit kleinen Mengen solcher amorpher, zersetzlicher, kaum ohne Veränderung zu trocknender Substanzen, exacte Resultate zu erhalten.

Es wurde auch nicht versucht, für alle diese Gerbsäuren neue Formeln vorzuschlagen, die in mehr als einer Rücksicht unsicher sein müssten.

Vielleicht lässt es sich in der Folge genauer beweisen, dass parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein,

müssten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermuthe, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstliche Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liessen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a) Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molekül aus.

Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin....

b) Es wird mehr als ein Molekül Glucose abgespalten.

Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin....

c) Es wird ein Molekül Glucose, daneben zwei Moleküle anderer Verbindungen, abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin *)....

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure....

---

*) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weiss, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die Untersuchung wieder aufnehmen, und die, bis dahin vorläufigen Formeln festzustellen suchen.

III. Phloroglucoside. Geben zwei verschiedene Zuckerarten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose ist durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar, das dann erhaltene resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien.

Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin....

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsproduct Glucose.

Gerbsäuren (?), Carminsäure (?).

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Derivat des Mannits.

Chinovin, Kaffeegerbsäure (?).

VI. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Eine, für die Synthese der Glucoside u. s. w. nöthige Vorarbeit ist die Ueberführung des Traubenzuckers in Rohrzucker. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese beiden Verbindungen sich verhalten wie Aethylenalkohol zu Diäthylenalkohol, so wird, wenn man erst zwei Moleküle Traubenzucker zu einem Molekül Rohrzucker verbinden kann, es wohl auch möglich sein, den Zucker in die Form von Glucosiden zu bringen.

Mit der Kenntniss eines Verfahrens Verbindungen verschiedener Art zu combinirten, den Polyalkoholen entsprechenden Verbindungen zu verdichten, löst sich dann auch wahrscheinlich die Frage nach der Natur des Galläpfelgerbstoffs oder Tannins, den Strecker als ein Glucosid betrachtet, während Rochleder *) behauptet, dass der Zucker, den das Tannin bei der Behandlung mit Säuren liefert, von einem Nebenbestandtheil herrührt, der durch weitere Reinigung jedoch so weit herabgedrückt werden kann, dass die Menge des erhaltenen Zuckers nur 4 p.C. vom Gewichte des, zur Zersetzung verwendeten Tannins beträgt. Seine Resultate bestätigen die Versuche von W. Knop, der bis auf 4—6 p.C. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlehydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte. Auch Stenhouse theilte mit, dass bei Anwendung hinlänglich verdünnter

*) Dies. Journ. 74, 399.

Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird *).

Nach Rochleder's Versuchen müsste man annehmen, dass bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. Zucker entstehen, und er fasst darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältniss steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat.

$$\underbrace{2\Theta_7H_6\Theta_5}_{\text{Gallussäure}} - H_2\Theta = \underbrace{\Theta_{14}H_{10}\Theta_9}_{\text{Tannin}}.$$

Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verbindungsverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, dass solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $\Theta_{27}H_{22}\Theta_{17}$ machen muss.

Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercetins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hierüber **) nur so viel, als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorien.

Phloroglucin. Leitet man mit Würtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

*) Gmelin's Handb. 7, 885.

**) Ueber das Quercitrin vergl. dies. Journ. 94, 65.

Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (HCl,HF) in der Hitze*), so entsteht daraus ein wasserärmeres Product, welches zu ihm in dem Verhältniss steht, wie der Diglycerinalkohol Lourenço's zum Glycerin.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Glycerin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diglycerinalkohol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}}$$

Das Phloroglucin giebt ein Bromid $\left.\begin{matrix}C_6Br_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta$, dann Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl, Butyryl), es findet sich in der Form der Filixsäure als zusammengesetzter Aether, es liefert endlich ein Amid**), welches dem Glyceramin entspricht.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_2\end{matrix}}_{\text{Glyceramin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_2\end{matrix}}_{\text{Phloramin}}$$

In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das *Morin*.

Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Products in Phloroglucin über, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt.

Es ergab die Formel $C_{12}H_{10}\Theta_6$, der auch einige Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen.

Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu $C_{12}H_8\Theta_5$.

Das Diphloroglucin, $C_{12}H_{10}\Theta_5$, und das Morinhydrat, $C_{12}H_{10}\Theta_6$, unterscheiden sich also nur um den Betrag von Θ, welchen das Morin mehr enthält.

Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am ehesten aus diesem künstlich zu gewinnen sein.

*) Dies. Journ. 97, 154.

**) Ann. d. Chem. 99, 203.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} O_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_2 . HO \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} O_5}_{\text{Morinhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_2 . HO \\ C_6H_3 \\ H_2 \end{array}\right\} O_3}_{\text{Morinanhydrid}}$$

An das Morin schliesst sich das *Paradatiscetin* an.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins*) und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken lässt.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist wie die des Datiscetins.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($C_{30}H_{20}O_{12}$), so lässt es sich betrachten, als ein, aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin.

$$\underbrace{2C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} - H_2O = \underbrace{C_{30}H_{20}O_{12}}_{\text{Paradatiscetin}}.$$

Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu

$$\left.\begin{array}{r} 2C_6H_2 . HO \\ 3C_6H_3 \\ H_5 \end{array}\right\} O_{20}.$$

Nach dieser Auffassung erklärt es sich auch, dass die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältniss zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und mir als eine

*) Von Kraut (Gmelin's Handb. 5, 1397) als Alphaquercetin beschrieben; vergl. auch dies. Journ. **94**, 91.

Morinverbindung betrachtet. Wir hatten durch die Einwirkung des Kalis auf dasselbe neben dem Paradatiscetin noch zwei Producte abgespalten.

Das eine, $C_{15}H_{10}O_7$, nannten wir *Quercetinsäure*, das andere, $C_8H_6O_5$, *Quercimerinsäure.*

Beide sind Zwischenglieder einer Zersetzung, die mit der Bildung von *Protocatechusäure* endet.

Phloroglucin und Protocatechusäure sind die einzigen Zersetzungsproducte, wenn man das Quercetin mit Kali bis zur starken Wasserstoffentwickelung erhitzt.

Leitet man den Process vorsichtig, so treten die beiden intermediären Producte auf, deren Gewinnung und Trennung a. a. O. beschrieben ist.

Wir formulirten dieses Verhältniss in folgender Weise:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_6}_{\text{Morin}} = \underbrace{C_{27}H_{18}O_{12}}_{\text{Quercetin}} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{15}H_{10}O_7}_{\text{Quercetinsäure}} + H_2O + O = \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}}.$$

$$\text{III.}\quad \underbrace{C_8H_6O_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + CO_2.$$

Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen will ich zwei Voraussetzungen machen.

Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Barth ist die Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical C_7H_3O ab. Diesem Radical würde ein dreiatomiges Alkoholradical entsprechen. Es wäre C_7H_5, und C_7H_3O würde sich davon ableiten wie das Radical der Glycerinsäure von dem des Glycerins.

Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das combinirte Radical $\widehat{C_7H_3O . CO}^{\prime\prime\prime}$, so wäre ihre Formel

$$\left.\begin{matrix} \widehat{C_7H_3O . CO} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

= Carboxyprotocatechusäure, und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure *)}} + \Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} + C\Theta_2.$$

Die *Quercetinsäure* erhielte die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta\\ C_7H_5\\ H\,.\,H\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ C_7H_5\\ C\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Sie geht bei längerer Einwirkung des Kalis gänzlich in Protocatechusäure über.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ C_7H_5\\ C\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5 + H_2\Theta + \Theta_2 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\end{matrix} + C\Theta_2.$$

Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet auch leichter verständlich.

Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

Für die erste Verbindung A wurde die Formel $C_{13}H_{12}\Theta_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite B ergab sich $C_7H_8\Theta_3$.

Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin.

---

*) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt.

$$\underbrace{C_7H_6\Theta_5}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{C_8H_6\Theta_5}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

in rationellen Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2\,.\,C\Theta\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}\Theta_5}_{\text{A}} + \Theta_2 = \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung mit alkalischen Laugen in der Hitze die Verbindung B ($C_7H_8\Theta_3$) neben neuen Mengen Phloroglucin.

$$\underbrace{C_{13}H_{12}\Theta_5}_{\text{A}} + H_2\Theta = \underbrace{C_7H_8\Theta_3}_{\text{B}} + \underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

(Die Zersetzung ist von uns beim Kochen der Lösung mit Natriumamalgam beobachtet. Offenbar wirkt jedoch hierbei blos das Alkali und der Wasserstoff verhindert nur, dass sich das in alkalischer Lösung für den Sauerstoff sehr empfindliche Product $C_7H_8\Theta_3$ oxydirt.)

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, dass $C_7H_8\Theta_3$ zur Protocatechusäure in dem Verhältniss eines Alkohols zu seiner Säure stehen könnte. In der That oxydirt sich die Verbindung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man hätte dann:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Verbindung B}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}}$$

und was den Körper A = $C_{13}H_{12}\Theta_5$ betrifft, so gestaltet sich unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der eines Abkömmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_3 durch C_7H_5 ersetzt ist.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \Theta_5}_{\text{Verbindung A}}.$$

Man bemerkt, dass die Verbindung $C_{13}H_{12}\Theta_5$ bei der Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert wie das Maclurin (Moringerbsäure) und das

Catechin. Ich habe (Ann. d. Chem. **134**, 118) gezeigt, dass alle die zahlreichen Analysen dieses Körpers der Formel $C_{19}H_{18}\Theta_8$ angepasst werden können. Bringt man diese auf Grund der Oxydation des Catechins zu Phloroglucin und Protocatechusäure unter denselben Gesichtspunkt wie die der vorigen Verbindung, so ergiebt sich:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Verbindung A}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_6H_3 \\ C_7H_5 \\ H_7 \end{array}\right\} \Theta_8}_{\text{Catechin}}$$

Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, dass man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dass er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Als Bestätigung für meine Ansicht, dass zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, dass das Bombay Catechu auch etwas *Quercetin* enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Aether verdampft, und der Rückstand im Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige, durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weisse Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben, schritt die Krystallisation rasch vor und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

Beim Wiederauflösen in warmem Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citronengelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekannten Reactionen nach nichts anderes war als Quercetin.

Eine Ueberführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein *).

Machurin **). In Uebereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_7H_3\Theta \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5.$$

Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin ver-

*) Vergl. auch Rochleder: „über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes", dies. Journ. **100**, 247.

) Dies. Journ. **94, 74.

glichen macht die Entstehung derselben Zersetzungsproducte beider leicht erklärlich.

$$\underbrace{C_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + H_2\Theta = \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

Lässt man auf Maclurin nascirenden Wasserstoff einwirken, so erhält man, je nachdem man hierzu Zink und Schwefelsäure oder Natriumamalgam benutzt, verschiedene Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fällen abgetrennt.

Im ersteren entsteht daneben ein, wegen seiner auffälligen Farbenreactionen *Machromin* genannter farbloser krystallisirter Körper, $C_{14}H_{10}\Theta_5$, im zweiten eine nicht krystallisirt zu erhaltende Substanz, für welche als mögliche Formel $C_{14}H_{12}\Theta_5$ berechnet wurde*).

Das Phloroglucin scheint bei der Bildung dieser Verbindungen nicht betheiligt zu sein und demnach wäre der Vorgang:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{array}{c} C_6H_3 \\ C_7H_3\Theta \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5\right)}_{\text{Maclurin}} + H_4 = \underbrace{2\left(\left.\begin{array}{c} C_6H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_3\right)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{\left.\begin{array}{c} C_7H_3 \\ C_7H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Machromin}} + H_2\Theta.$$

Die Formel der zweiten Verbindung entbehrt der Controle; allein es ist möglich, dass der Vorgang bei der Reduction des Maclurins durch Natriumamalgam nur in soweit verschieden verläuft, dass der Bildung des Machromins eine Hydrirung folgt, so dass daraus entstehen kann

$$\left.\begin{array}{c} C_7H_5 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5$$

d. i. der Dialkohol der Protocatechusäure, zu dem sich die erhaltene Substanz $C_{14}H_{12}\Theta_5$ wie ein intermediäres Glied verhielte $= \left.\begin{array}{c} C_7H_5 \\ C_7H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_4$.

Luteolin. Die letzte Untersuchung **Rochleder's** weist nach, dass das Luteolin sich beim Erhitzen mit Kalihydrat ganz so verhält wie das Muclurin: Es zerfällt in Protocate-

*) Dies. Journ. **94**, 74.

chusäure und Phloroglucin *). Darnach lässt es sich betrachten als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung

$$\underbrace{C_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} - H_2\Theta = \underbrace{C_{20}H_{12}\Theta_8}_{\text{Luteolin}}$$

oder typisch:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Maclurin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

Gruppirt man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter überschaulich.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_6H_3} \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_6H_2 . H\Theta} \\ C_6H_3 \\ H_2 \end{array}\right\}\Theta_4}_{\text{Morinanhydrid}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_2 . H\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Morinhydrat}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_6H_2 . H\Theta \\ 3C_6H_3 \\ H_5 \end{array}\right\}\Theta_{10}}_{\text{Paradatiscetin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_7H_5} \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_3}_{\text{Körper B aus Quercetin mit NaHg}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{?} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Product A aus Quercetin mit NaHg}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ 2C_6H_3 \\ H_7 \end{array}\right\}\Theta_8}_{\text{Catechin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_7H_3} \\ C_7H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Machromin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_7H_3 \\ H_5 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Product aus Maclurin mit NaHg (?)}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_7H_3\Theta} \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Maclurin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{'''}{C_7H_3\Theta . C\Theta} \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{array}\right\}\Theta_5}_{\text{Quercetinsäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ 2C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_{10}.}_{\text{Quercetin}}$$

*) Dies. Journ. 99, 433.

Phlobaphene.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Farbe und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzentheile, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch ausziehbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in braunrothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stählin und Hofstetter, die sich mit diesem Stoffe zuerst beschäftigt haben, nannten ihn *Phlobaphen*.

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, der Platane, der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrigens auf die Feststellung der procentischen Zusammensetzung *). Aus dieser allein lässt sich kein Schluss auf die Formel und Abstammung dieser Stoffe ziehen.

Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen die letztere, und diesen nach sind die Phlobaphene desselben Ursprungs, wie die braunen amorphen, aus manchen Gerbsäuren darstellbaren Producte, und Chinaroth und Chinaphlobaphen z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte eines und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze. Man überzeugt sich leicht durch den Versuch, dass das Chinaphloba-

*) Diese fanden sie:

	Pinus silv.			*Plat. acerifol.*	*China flava*	*Betula alba*
C	59,9	59,6	59,8	57,2	59,4	59,9
H	4,4	4,6	4,6	4,8	4,6	4,7
O	36,5	35,8	35,6	37,9	36,0	35,4

Die, nach diesen Zahlen zusammengesetzten Substanzen unterscheiden sie als „Phlobaphenhydrate" von den wasserfreien Phlobaphenen. Die ersteren sind durch Fällung alkalischer Lösungen mit Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Aether erschöpften Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten:

	Pin. silv.	*China fl.*	*Betula alb.*
C	62,8	62,6	62,4
H	4,3	4,4	4,4
O	32,9	33,0	33,2

Stählin und Hofstetter berechnen $C_{10}H_8O_4$ für wasserfreies, $C_{10}H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

phen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth.

Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

	China regia			*China flava*
	(Schwarz)		(Rembold)	Stählin u. Hofstetter
C	53,6	55,4	57,5	59,4
H	5,4	5,7	3,9	4,6

	Ch. Huanoco (Lignoin)	*China nova*
	(Hesse)	(Hlasiwetz)
C	59,4	61,2
H	5,8	5,1

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, dass ein und dieselbe Chinarinde immer ein Chinaroth von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachsthumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

	Ber.		Gef.		
	C	H	C	H	
$C_{28}H_{34}\Theta_{15}$	55,1	5,5	55,4	5,7	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}\Theta_{16}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}\Theta_{12}$	60,0	5,7	59,4	5,8	Lignoin (Hesse)
$C_{28}H_{26}\Theta_{12}$	60,6	4,8	61,1	5,0	Chinovaroth (Hlasiwetz)
$C_{28}H_{24}\Theta_{13}$	59,1	4,3	59,4	4,6	Chinaphlobaphen (Stähl. u. Hofst.)
$C_{28}H_{22}\Theta_{14}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmässigkeit in der Abnahme des Wasserstoffs und Zunahme des Sauerstoffs findet, wie bei Producten, die durch einen Oxydationsprocess auseinander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein

Multiplum von dem der *Chinasäure* ist, und damit hängt vielleicht zusammen, dass die Chinaphlobaphene gerade so wie die Chinasäure, Protocatechusäure liefern, wenn man sie mit Kali oxydirt. Es wäre darum interessant zu wissen, ob auch Chinasäure aus diesen Stoffen erhalten werden kann, und ist das der Fall, so ist die Chinasäure wohl auch ihr Umsetzungsproduct in den Pflanzen, so lange sie noch Bestandtheile löslicher, in der Säftemasse circulirender Verbindungen sind wie die Chinagerbsäure, aus denen sie sich abspalten lassen.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stählin und Hofstetter's Analyse das Phlobaphen aus *Pinus silvestris.*

Ich habe mir eine Quantität dieser Substanz durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, und es in der gewöhnlichen Weise mit Aetzkali so lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze in Wasser gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidung mehr gaben.

Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen, Filtriren und Ausziehen mit Aether gewann ich eine ansehnliche Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht gebildet worden.

Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhia, der Kastanien, geben aber auch noch diesen Körper bei der Oxydation, und sonach kann man schon zwei Gruppen solcher Substanzen unterscheiden und sie gewissen Verbindungen an die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Verbindungen
Chinasäure	Maclurin
Piperinsäure	Luteolin
Kaffeesäure	Catechin
Ferulasäure	Quercetin
Eugensäure	Scoparin
Guajakharzsäure	.
.	.
.	.
.	.

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth
. . . .	. . . .

Die Vermuthung, die man haben könnte, dass Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, directe Abkömmlinge der krystallisirten Verbindungen seien, die vorhin, als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd, neben ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äusseren Verhältnissen nach phlobaphenähnliches Präparat verwandeln lässt.

In einer Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat unter stetem Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt. Bei 160—170 beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauern Flüssigkeit in Wasser fallen lässt.

Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine grössere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grossen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dass es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getrocknet):

C	54,3	54,4
H	2,4	2,5

woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (ber. C 55,1, H 2,5) ergiebt.

$$\underbrace{2(C_{13}H_{10}O_6)}_{\text{Maclurin}} - 6H + 3O = C_{26}H_{14}O_{15}.$$

Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dass man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen lässt, so entsteht nach ihm *) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure.*

Diese gab ihm bei der Analyse C 54,4 H 4,5 **).

Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschliessen.

Die Reihe der, wie ich glaube, zusammengehörigen Substanzen ist dann:

$C_{26}H_{24}O_{12}$ Kastaniengerbstoff ***),
$C_{26}H_{22}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure,
$C_{26}H_{24}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Kalilauge,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ Kastanienroth,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ (?) Ratanhiaroth,
$C_{26}H_{18}O_{12}$ (?) Filixroth.

---

*) Dies. Journ. **52**, 464.

**) Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins

$$(2C_{13}H_{10}O_6 . 3H_2O).$$

Diese Formel verlangt C 54,0, H 4,5.

In einem Bleisalz wurde 59,1 p.C. Bleioxyd gefunden. Für $C_{26}H_{14}Pb_6O_{12}$ berechnet sich 58,9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28,3 p.C. Kupferoxyd $C_{26}H_{15}Cu_5O_{12}$ würde 29,4 p.C. verlangen.

Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig nur annehmen, die Rufimorinsäure sei eine, dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Molekulargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, dass sie wasserärmer ist, und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

***) Rochleder, dies. Journ. **100**, 346. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist,

$$2(C_{13}H_{10}O_6) + 4H.$$

So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so grösser ist sie im Leben der Pflanzen.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äusseren Bedeckungen, und bedingt mit durch sie auch den Charakter ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreichs wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltsten Theile, und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach Aussen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äussere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen lässt.

Man muss annehmen, dass alles Phlobaphen zuerst in löslicher Form befindlich war.

In einer solchen ist es dann auch vielleicht Verwandlungen zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Chinaphlobaphenen und deren mögliche Beziehung zur Chinasäure hingewiesen habe.

Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine hier sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten: welches die primären und welches die secundären Producte gewisser Vegetationsprocesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phloroglucin und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Producte des Abfbaues oder der Zerstörung sind.

Vermuthen lässt sich das letztere, denn sie sind bis jetzt frei nirgends gefunden, und es scheint, dass der Aufbau mit Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihen schon Producte einer Rückbildung sind, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Glucosiden, Paarungen von Kohlenhydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen erscheinen als Durchgangspunkte in diesen Metamorphosen, in denen auch gewisse *Harze* eine Stelle einnehmen mögen, wenn man unter diesem Namen nicht blos die Oxydationsproducte der Terpene begreift.

Eine grosse Anzahl von *Terpenharzen* ist nach der Formel $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{30}\mathrm{O}_2$ zusammengesetzt, und sie können aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$ nach der Gleichung:

$$2\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16} + 3\mathrm{O} = \mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{30}\mathrm{O}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O},$$

enstanden gedacht werden.

Dahin gehören das Terpentinharz, Bdellium, Ceradia, Copaiva, Elemi, Icica, Mastix, Sandrak....

Die Verschiedenheiten der Eigenschaften der vielen isomeren Terpene überträgt sich auch auf diese Oxydationsproducte, die den Charakter schwacher Säuren besitzen.

Eine andere Gruppe solcher Harzsäuren ist durch die

Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Laudanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. A.

Für die Bildung dieser hat man

$$2C_{10}H_{16} + 4O = C_{20}H_{30}O_3 + H_2O.$$

Man erhält *künstlich* solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den der letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde.

Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Oele waren 10—15 p.C. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom *Campher* verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Campherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben:

	Grm. Substanz		Grm. Kohlensäure		Grm. Wasser
I. Terpentinölharz .	0,204	gaben	0,5552	und	0,1772
II. Lavendelölharz . .	0,3162	„	0,8739	„	0,2835
III. Wachholderölharz .	0,2884	„	0,836	„	0,2698
IV. Kampherharz . .	0,2872	„	0,8306	„	0,2657

	I.	II.	$C_{20}H_{30}O_3$	III.	IV.	$C_{20}H_{30}O_2$
C	74,8	75,4	75,5	79,0	78,9	79,5
H	9,7	9,9	9,4	10,4	10,3	9,9

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und,

wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen *).

Aus meinen, mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, dass die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenöls u. A. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äussere amorphe, „harzige" Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten **), chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeusserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Processe gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen

*) Ich verweise hierüber auf spätere Mittheilungen.

**) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, 16; im Auszuge: Centralblatt 1856, p. 756.

auch nur eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die grösste Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten, in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

LVI.

Notizen.

1) Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases.

Nach Gunning enthält auch das gut gereinigte Leuchtgas Ammoniak, z. B. das Amsterdamer 0,00075 Grm. NH_3 in 1 Liter, d. h. 1 C.-F. in 1000 C.-F. Gas.

Es war zu erwarten, dass das Sperrwasser des Gasometers mehr oder weniger damit gesättigt sein müsse und in der That enthielt das eine Gasometer des Amsterdamer Laboratoriums in 10 C.C. 0,192 Grm. Ammoniak oder Ammoniumbasen, und dies war zwei Jahre im Gebrauch gewesen.

Dies Ammoniak verbrennt nicht im Bunsen'schen Gasbrenner, und wenn man über diesen eine mit reinem Wasser gefüllte Platinschale stellt, so enthält in weniger als einer Stunde das Wasser merkliche Mengen schwefelsauren Ammoniaks.

Da Kohlengas auch Schwefelverbindungen enthält, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, welches durch die starke Hitze in Bisulfat verwandelt wird und die Glascylinder der Argand-Brenner angreift. [Dies ist wohl keine genaue Interpretation des Vorgangs für die Entstehung des Beschlags der Glascylinder, der allerdings aus schwefelsaurem Ammoniak besteht. Es ist wohl vielmehr anzunehmen, dass im Moment

des Brennens der Schwefelkohlenstoffgehalt des Gases erst zu Schwefelsäure sich oxydirt. W.]

(Chem. News 1868, No. 435.)

---

2) Umwandlung des Chlorjodäthylens in Glykol.

In der Hoffnung, dass $\mathrm{C_2H_4ClJ}$ bei geeigneter Behandlung vielleicht an Stelle des 1 At. Halogens ein gleiches Hydroxyl aufnehmen würde, während das andere Halogen verbleibt und somit ein chlor- oder jodhaltiger Alkohol entstehen könnte, hat M. Simpson jenes Chlorjodid mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Er wählte die Verhältnisse so, dass auf 1 Mol. des Chlorjodids 1 Mol. Silberoxyd kam und erhoffte den Ausgang des Versuchs so:

$$\mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{J}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{C_2H_4Cl.HO} + \mathrm{AgJ}.$$

Aber das Resultat war ein anderes. Als das bei 160 bis 200° C. in zugeschmolzenem Kolben erhitzte Gemisch filtrirt und das Filtrat destillirt wurde, ging nichts als Glykol über.

Es hatte sich also je 1 Mol. Chlorjodid mit 2 Mol. Silberoxyd umgesetzt $\mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{AgCl}$ $+ \mathrm{AgJ}$ und da in obigem Versuche alles Chlorjodid in Glykol verwandelt war, so musste die andere Hälfte desselben durch das anwesende Wasser die Zersetzung $\mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) =$ $\mathrm{C_2H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{HCl} + \mathrm{HJ}$ erlitten haben.

In der That trat bei einem directen Versuche, in welchem Aethylenchlorjod mit Wasser erhitzt wurde, eine Zersetzung ein und man erhielt Glykol, aber nur wenig, weil ein Theil desselben durch die freiwerdende Jodwasserstoffsäure wieder in Jodäthylen verwandelt wurde.

(Phil. Mag. [4] **35**, No. 237, p. 282.)

LVII.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde.

Von

A. Grabowski *).

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Die wässrige Abkochung zerkleinerter Eichenrinde ist rothbraun und trübe. Versetzt man sie mit Schwefelsäure, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser behandelt schlammig wird und sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes grösstentheils wieder löst.

Dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nach verhält sich der Auszug der Eichenrinde ähnlich dem der Galläpfel, allein während bei dem letzteren diese Fällung wesentlich aus Tannin besteht, aus welchem sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether Gallussäure gewinnen lässt, erhält man aus der Schwefelsäurefällung des Eichenrindenauszugs bei der gleichen Behandlung nur Spuren dieser Säure, statt deren aber eine Ausscheidung eines rothen, amorphen Körpers, des *Eichenroths*.

Der Hauptbestandtheil der Eichenrinde ist, nächst dem in ihr abgelagerten Phlobaphen, eine amorphe, durch essigsaures Blei fällbare Gerbsäure, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt. Ihre Zersetzungsproducte sind das erwähnte Eichenroth und Zucker.

Die gewöhnliche Methode der Bleifällung ist auch hier die beste, die Gerbsäure zu isoliren.

Fällt man das Rindendecoct fractionirt, entfernt den ersten kleineren schmutzigbraunen Antheil des Niederschlags und sammelt nur die spätere, lichtere Partie von reinerer Farbe, wäscht diese aus, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so hinterbleibt die Gerbsäure als gelbbraune amorphe Masse.

*) Nachtrag zu der Untersuchung: „Ueber einige Gerbsäuren." Dies. Journ. **101**, 97 u. **105**, 360.

Ihre wässrige Lösung wird von Leim und Brechweinsteinlösung gefällt; sie giebt mit Eisenchlorid eine tintenartige Reaction und diese Färbung wird auf Zusatz von Soda roth.

Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit im Sieden erhalten, lässt sie das Eichenroth herausfallen, und in dem Filtrat von diesem findet sich Zucker, der so abgeschieden wurde wie in früheren Abhandlungen beschrieben ist.

Er erschien als gelblicher Syrup von den bekannten Reactionen, verträgt längeres Trocknen im Wasserbade nicht ohne sich zu bräunen und wurde daher vor der Analyse blos eine Zeit lang einer Temperatur von 60° ausgesetzt.

Die Analyse gab:

	$C_{12}H_{18}O_9$	
C	47,1	47,1
H	5,9	5,8

Von der Abwesenheit der Gallussäure (beziehungsweise des Tannins) in der Eichengerbsäure überzeugte man sich dadurch, dass man die nach dem Kochen mit Schwefelsäure erhaltene, vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausschüttelte. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten nur Spuren eines amorphen, braunen Rückstandes *).

Das *Eichenroth* zeigt die allgemeinen Eigenschaften jener braunen, amorphen Körper, die man auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak auf und lässt sich

*) Mit einiger Sicherheit, aber auch nur durch qualitative Reactionen und Gegenproben konnte Gallussäure nachgewiesen werden, als einmal die Abkochung von 5 Pfund Rinde total mit Bleizuckerlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit einem Ueberschuss der Säure einige Stunden gekocht wurde.

Die vom Eichenroth befreite Flüssigkeit gab an Aether neben etwas amorpher, extractartiger Masse einige Milligramme einer krystallisirten Substanz ab, welche die Reactionen der Gallussäure zeigte. Stenhouse hat in früheren Versuchen in der Eichenrinde weder Tannin noch Gallussäure gefunden. Es ist sehr möglich, dass Rinden von verschiedenem Alter gar nichts davon enthalten und jedenfalls kommen beim Gerben mit Eichenlohe diese Stoffe kaum in Betracht.

durch Salzsäure wieder fällen. Ebenso löst es Weingeist und fällt es Wasser.

Es wurde dieser Reinigung unterzogen und zuletzt lange mit Wasser ausgewaschen.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate von mehreren Bereitungen gaben den Kohlenstoffgehalt zwischen 57,2 und 59 p.C., den Wasserstoffgehalt zwischen 4,2 und 4,5.

Das Eichenroth ist wenig verschieden von dem *Eichenphlobaphen.*

Dieses letztere wurde aus der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak ausgezogen und aus der braunen Lösung mit Salzsäure gefällt *).

So gereinigt wie das Eichenroth gab die bei 120° getrocknete Substanz

	in 100 Th.	
C	55,4	55,3
H	4,3	4,4

Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune, flockige Calcium- und Baryumverbindungen.

Nach sorgfältigem Waschen wurden sie auf Porcellan ausgetrocknet, zerrieben und für die Analyse bei 130° getrocknet.

Die *Calciumverbindung* und die *Baryumverbindung* gaben annähernd die Formeln:

$C_{26}H_{24}O_{14}$		$C_{26}H_{22}CaO_{14}$		$C_{26}H_{22}BaO_{14}$	
C	55,7	C	52,2	C	44,9
H	4,3	H	3,7	H	3,2
		Ca	6,7	Ba	19,7

Oxydirt man das Eichenphlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat und trennt die Producte, so wie früher mehrfach beschrieben wurde, so findet man als Endproducte *Phloroglucin* und *Protocatechusäure*, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bot.

Bei einem andern Versuche dieser Art, wo die Hitze

*) Ein Theil Eichenphlobaphen ist auch in der Abkochung der Rinde (wahrscheinlich durch etwas Alkali gelöst) enthalten.

Es geht in die Fällung über, die Schwefelsäure darin hervorbringt, und bleibt zurück, wenn man diese mit viel Wasser behandelt.

etwas andauernder gewesen war, war die letztere zum Theil in *Brenzcatechin* verwandelt worden.

Ein dritter Versuch endlich, der bald nach der Wasserstoffentwicklung unterbrochen wurde, gab eine durch Bleizucker fällbare, und dadurch von Phloroglucin trennbare, krystallisirte Verbindung, deren Reactionen von denen der Protocatechusäure darin etwas abweichend waren, dass ihre Lösung von Eisenchlorid nicht grün, sondern zuerst blau gefärbt wurde; ihre Analyse wies weniger Kohlenstoff und mehr Krystallwasser aus, als der Protocatechusäure zukommt, von der sie übrigens wahrscheinlich nicht frei war.

Ihre Menge war jedoch zu einer weiteren Ermittelung ihrer Verhältnisse nicht ausreichend. Sie scheint ein Zwischenglied dieses Oxydationsprocesses zu sein, der mit der Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure endigt und in dieser Richtung wäre der Versuch später wieder aufzunehmen.

Das Eichenphlobaphen reiht sich also einer Anzahl verwandter Substanzen an, denen die Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der Oxydation durch Aetzkali gemeinsam ist. Auf denselben Kohlenstoffgehalt bezogen, vergleicht sich ihre Zusammensetzung wie folgt:

$C_{26}H_{24}O_{12}$ Kastaniengerbstoff,
$\left.\begin{matrix} C_{26}H_{22}O_{13} \\ C_{26}H_{24}O_{13} \end{matrix}\right\}$ Oxydationsproducte desselben,
$C_{26}H_{24}O_{14}$ Eichenphlobaphen,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ Kastanienroth,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ Ratanhiaroth,
$C_{26}H_{18}O_{12}$ Filixroth.

LVIII.

Ueber die Bestandtheile der Tormentillwurzel.

Von

O. Rembold.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden hatte *), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den ellagsäurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Gewinnung derselben möglich machte als die Granatwurzelrinde und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, nach der bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringere und unzuverlässigere ist.

Ich erreichte zwar meinen Zweck nicht, denn die Ellagsäure ist in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden, aber ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass sich ihr Gerbstoff in ein Phlobaphen überführen lässt, welches mit Kalihydrat oxydirt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* liefert, und habe ausserdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge der, für die Chinarinden bisher für charakteristisch gehaltenen *Chinovasäure* aufgefunden.

Das wässrige Decoct der gröblich gestossenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit etwas eingeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blassröthlich, der letztere (b) fast weiss. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure noch

*) Dies. Journ. **102**, 62.

einen anderen krystallisirten Körper, sondern nur Spuren einer amorphen extractartigen Substanz ab.

Mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang gekocht, schied sich rothbraunes amorphes *Tormentillroth* nebst kleinen Mengen Chinovasäure aus.

(Gegen Aether als Lösungsmittel verhält sich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Schwefelsäure wie vor dieser Behandlung).

In der vom Tormentillroth getrennten Flüssigkeit ist *Zucker* enthalten.

(Gewonnen durch Ueberführen der Schwefelsäure in schwefelsaures Blei, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, Reinigen mit Kohle.)

Honiggelber Syrup von den bekannten Zuckerreactionen. Bei 60° getrocknet und analysirt gab er:

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,6	39,8
H	6,6	6,8

Verdampft man A bis zum Extract, und kocht man dieses mit concentrirter Kalilauge durch etwa zwei Stunden, sättigt dann mit Schwefelsäure ab, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, so geht in den ätherischen Auszug eine Quantität *Ellagsäure,* welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser trennbar ist von einem zweiten Körper, der sich im Verdampfungsrückstande des Aethers befindet. Dieser ist durch Bleizucker fällbar, krystallinisch, giebt mit Eisenchlorid eine blaue, vergrünende Farbenerscheinung.

Bei der Analogie des Verhaltens hatte es etwas Wahrscheinliches, dass diese Substanz blos eine durch einen Nebenbestandtheil verunreinigte Protocatechusäure sei, allein die kleine Menge verfügbaren Materials liess eine sichere Entscheidung hierüber nicht zu. Phloroglucin fand sich nicht vor.

Tormentillroth. Das, wie vorhin angegeben erhaltene rohe Product enthält noch eine kleine Menge Chinovasäure, die man am besten durch eine Behandlung mit Barytwasser abtrennt. Die Chinovasäure geht in Lösung, und das Tor-

mentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswäscht.

Dann zersetzt man sie noch feucht mit Salzsäure, filtrirt und wäscht wieder aus, löst endlich den Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak, und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Rothbrauner amorpher Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene.

Bei 125° getrocknet gab die Analyse:

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5536 Grm. Kohlensäure und 0,0954 Grm. Wasser.

In 100 Theilen: C 61,2, H 4,3.

Das Tormentillroth hat sonach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Ratanhiaroth von Grabowski und das Kastanienroth von Rochleder und ist damit wahrscheinlich identisch, denn es giebt wie diese beiden, bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, die nach bekannter Methode getrennt und erkannt wurden.

Die aus dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B war fast farblos, und gab beim vorsichtigen Verdampfen unter schwach gelbröthlicher Färbung der Flüssigkeit einen entsprechend gefärbten amorphen zerreiblichen Rückstand von *Tormentillgerbstoff.* Es fand sich, dass derselbe bei 120° getrocknet beinahe dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tormentillroth, in welches er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt, wobei kaum Spuren von Zucker nachweisbar waren.

			$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$
C	60,8	60,7	61,2
H	4,6	4,7	4,3

Eine ähnliche Verwandlung erfährt der Kastaniengerbstoff, der sich, bei 100° getrocknet, von dem daraus gebildeten Kastanienroth nur durch $+ H_2\Theta$ unterscheidet.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine grössere aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffs

enthält offenbar die Flüssigkeit A, aus der beim Kochen mit Schwefelsäure neben dem Tormentillroth etwas Zucker erhalten worden war. Der letztere scheint vornehmlich von Chinovin herzurühren, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist*).

Chinovasäure lässt sich überdies aus der Wurzel ziemlich reichlich nach folgendem Verfahren gewinnen:

Man kocht sie zweimal mit dünner Kalkmilch aus, filtrirt das Decoct und macht es mit Salzsäure sauer.

Der herausfallende voluminöse, flockige, schmutzig röthliche Niederschlag wird ausgewaschen, in Barytwasser vertheilt, aufgekocht und filtrirt. Am Filter bleibt ein rothbrauner Rest, der das Phlobaphen enthält.

Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag in viel Alkohol heiss gelöst, und diese noch röthliche Lösung mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung gekocht.

Destillirt man nun von dem Filtrat einen Theil des Weingeists ab, so fällt die Säure als farbloses sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stossen der Flüssigkeit verursachend.

Man trennt dasselbe von der Mutterlauge, die beim Abdampfen noch eine weitere Quantität liefert, und wäscht die Krystalle mit kaltem Alkohol. Sie sind blendend weiss, von sehr scharf ausgebildeten mikroskopischen Formen, und von allen den Eigenschaften, die Hlasiwetz zuletzt von dieser Säure, die homolog ist mit der Phtalsäure, angegeben hat.

			$\text{Ɵ}_{24}H_{38}\text{Ɵ}_4$
C	73,5	73,9	73,8
H	9,8	9,9	9,7

*) Ann. d. Chem. **111**, 182.

LIX.

Ueber die Isodulcitsäure.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Isodulcit wurde von Hlasiwetz und Pfaundler der Zucker genannt, der durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus Quercitrin erhalten wird *).

In der betreffenden Abhandlung ist schon erwähnt, dass aus demselben eine, der Zuckersäure ähnliche Säure erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung später folgen sollte.

Von Prof. Hlasiwetz mit dem Material versehen, habe ich auf seine Veranlassung die folgenden Versuche ausgeführt.

15 Grm. Isodulcit wurden mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in einem Kolben oxydirt und die Flüssigkeit unter öfterer Zugabe neuer Säuremengen so lange im schwachen Sieden erhalten, als die Bildung rother Dämpfe andauerte. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt; das Ganze wurde dann in eine Schaale gebracht, auf dem Wasserbade der grösste Theil der Salpetersäure verjagt, dann der Rest mit Wasser gehörig verdünnt, bis zur beginnenden alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, und die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt.

Der reichlich entstandene weisse Niederschlag wurde gut ausgewaschen und unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit gab nun in gelinder Wärme verdunstet einen schwach gefärbten Syrup, der, wenn auch erst nach wochenlangem Stehen, krystallisirte.

Die Krystalle sind körnig, glasartig, durchsichtig, mit Thierkohle leicht zu entfärben, kaum in Weingeist, leicht in Wasser löslich, von rein und angenehm saurem Geschmack, ohne reducirende Wirkung auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd.

---

*) Dies. Journ. **90**, 456.

Im Wasserbade schmelzen sie, verlieren fortwährend an Gewicht und bräunen sich. Uebereinstimmende Zahlen waren von so getrockneter Substanz bei der Analyse nicht zu erhalten *).

Ueber Schwefelsäure getrocknet aber gab sie Zahlen, welche sich den Gehalten einiger untersuchter Salze anschliessen und zur Formel $C_6H_{10}O_9$ führen.

	$C_6H_{10}O_9$	I.	II.
C	31,9	31,5	31,8
H	4,4	4,7	4,8

Baryumsalz. a) Erhalten durch Absättigen einer heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum. Das Filtrat trübte sich nach dem Auskühlen und liess einen undeutlich krystallinischen Niederschlag fallen. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen eine weitere Quantität.

b) Weisser Niederschlag, entstanden in einer, mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung durch Chlorbaryum.

Er wurde etwas ausgewaschen, dann zwischen Papier abgepresst.

In grösseren Wassermengen ist er löslich.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab

	$C_6H_8Ba_2O_9$	a.	b.
C	19,9	19,5	19,0
H	2,2	2,6	2,3
Ba	38,0	38,3	37,7

Calciumsalz. Es wurden zwei Salze a und b nach den beim vorigen Salz befolgten Darstellungsweisen gewonnen, die dieselben äusseren Verhältnisse zeigten. Getrocknet bei 120°.

	$C_6H_8Ca_2O_9$	a.	b.
C	27,3	27,3	—
H	3,0	3,2	—
Ca	15,2	15,6	15,6

Kadmiumsalz. Wie die vorigen Salze (a) dargestellt. Undeutlich krystallinische Ausscheidungen und Häute.

*) Gefunden wurden:

	nach 5stünd. Trocknen		nach 7stünd. Trocknen (braun)
C	36,3	35,5	40,0
H	3,7	4,0	3,2

	$C_6H_8CdO_9$	
C	21,4	21,2
H	2,4	2,7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Säure hervorbrachte, gab sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 120⁰ getrocknet:

	$C_6H_7Pb_3O_9$	$C_6H_6Pb_4O_9$	Gef.
C	13,5	11,3	12,0
H	1,3	0,9	1,3
Pb	58,1	65,1	64,0

Ammoniumsalz. Eine, mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure erstarrt, nachdem sie syrupdick geworden ist, bei sehr langem Stehen zu strahliger, hygroskopischer Krystallmasse. Durch Fällen einer Lösung derselben mit Silbernitrat entsteht ein

Silbersalz in Form eines weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlags, der sich im Licht etwas färbt.

Die verfügbare Menge Materials liess eine weitere Ausdehnung der Versuche über die Isodulcitsäure vorläufig nicht zu. Ihrer empirischen Formel nach ist sie das sauerstoffreichste Glied einer Reihe von Verbindungen, die mit dem Milchzucker beginnt:

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker,
$C_6H_{10}O_6$ Diglycoläthylensäure und Isodiglycoläthylensäure,
$C_6H_{10}O_7$?
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure,
$C_6H_{10}O_9$ Isodulcitsäure.

Die Isodulcitsäure entsteht aus dem Isodulcit so wie die Oxalsäure aus dem Alkohol.

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + 5O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + 2H_2O.$$

$$\underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}} + 5O = \underbrace{C_6H_{10}O_9}_{\text{Isodulcitsäure}} + 2H_2O.$$

LX.

Zur Kenntniss des Camphers.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Baubigny hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass, wenn man in eine auf 90° erwärmte Lösung von Campher in Benzol oder Toluol Natrium einträgt, eine Substitution des Wasserstoffs im Campher durch das Metall eintritt *).

(Aus der gebildeten Verbindung $\text{Є}_{10}H_{15}\Theta$. Na stellte er Derivate mit Aethyl und Acetyl dar.)

Nach einer Beobachtung von Prof. Hlasiwetz ist dies jedoch nur die erste Phase einer Reaction, die, wenn man die Campherlösung mit Natrium andauernd erhitzt, in eine zweite übergeht, aus welcher andere Producte hervorgehen.

Er überliess mir die Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche.

Es befand sich eine Lösung von Campher in Steinöl in einer aufgerichteten Retorte, die mit einem Kühlapparate versehen war, und in die siedende Flüssigkeit wurden in dem Maasse als sie verschwanden, erbsengrosse Kaliumstücke eingetragen.

Dadurch wurde sie braun und allmählich bildeten sich in ihr krümliche Ausscheidungen, die sich zuletzt so vermehrten, dass der ganze Retorteninhalt breiig erschien. In diesem Zeitpunkte begann ein weisser Dampf die Retorte zu erfüllen und neue Kaliumstücke wurden nicht weiter gelöst.

Dieser Punkt trat bei Anwendung von 10 Grm. Campher in der dreifachen Menge Steinöl gelöst, nach etwa zwei Stunden ein.

Nach dem Auskühlen wurden die letzten Kaliumstücke mit der Pincette entfernt, der Brei auf Leinwand gebracht, und nachdem er abgetropft war, in einer Presse zwischen Papier trocken gepresst.

*) Dies. Journ. **99**, 468.

Die weisse ausgepresste Masse enthält nun neben einer ziemlichen Menge einer campherähnlichen Substanz eine in Wasser lösliche Kaliumverbindung, die man nach dem Zerreiben des Ganzen auf einem Filter auswaschen kann.

Die gelbliche Lösung concentrirt man zweckmässig unter der Luftpumpe.

Man erhält dann hübsche blättrige Krystalle, schwach gefärbt, oder auch ganz farblos, die von der Flüssigkeit getrennt, auf Papier abgetrocknet wurden.

Sie sind, trotzdem sie sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen, nicht hygroskopisch, und werden in der Wärme unter Wasserverlust matt.

Versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich sofort die Säure dieser Kaliumverbindung in der Form schneeweisser, klumpiger Flocken aus. Sie werden auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder man trocknet sie und reinigt sie durch Destillation aus einem Retörtchen.

Das klare ölige Destillat erstarrt schnell zu farbloser Krystallmasse, deren Eigenschaften sogleich an die *Campholsäure* erinnerten, mit welcher vor einigen Jahren Dr. Barth im hiesigen Laboratorium Versuche anstellte *). In der That bestätigten die analytischen Bestimmungen vollständig die Identität mit dieser Substanz, von der sich noch eine Probe zum Vergleiche vorfand.

Man erhielt

	$C_{10}H_{18}O_2$	
C	70,6	70,7
H	10,6	10,7

Die Kaliumverbindung gab

	$C_{10}H_{17}KO_2$	Gef.	$C_{10}H_{17}KO_2$	Ber.	Gef.
K	18,8	18,8	$2H_2O$	14,8	15,0

Man kannte bis jetzt nur eine Entstehungsweise der Campholsäure aus dem Campher: die, durch die Einwirkung des Natronkalks auf denselben in der Hitze, die man durch die Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$ ausgedrückt hat **).

*) Dies. Journ. **76**, 125.

) Kekulé, Lehrbuch **2, 442.

Von einer solchen directen Addition von Wasser kann aber natürlich bei der Einwirkung des Kaliums auf den Campher nur dann die Rede sein, wenn man annimmt, dass dasselbe durch die Zersetzung eines zweiten Moleküls Campher disponibel wird, wobei *Cymol* entstehen müsste:

$$\underbrace{2C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} = \underbrace{C_{10}H_{18}O_2}_{\text{Campholsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}}$$

oder

$$C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{15}KO = C_{10}H_{17}KO_2 + C_{10}H_{14}.$$

Ich kann jedoch über das Vorhandensein des Cymols neben der Campholsäure keine directen Beweise beibringen. Indessen muss man die Schwierigkeit, es unter diesen Verhältnissen aufzufinden, berücksichtigen.

Es müsste nach der vorstehenden Beschreibung in der abgepressten Steinölmenge enthalten sein, in der sich ausserdem noch freier Campher und Borneol aufgelöst befindet.

Eine Trennung durch fractionirte Destillation bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg und erwies sich auch bei einem Versuch als unausführbar.

Da nach den Erfahrungen Kraut's das Cymol ein krystallisirbares Dinitrocymol giebt, so wurde mit dem Destillat des öligen Gemisches eine Behandlung nach seiner Angabe versucht (vergl. Ann. d. Chem. 92, 70).

Es entstanden drei Flüssigkeitsschichten, deren mittlere gelbrothe die nitrirten Producte enthielt; obenauf schwamm das Steinöl. Die nitrirte Schicht auf einer Schaale sich selbst überlassen, verdickte sich bei langem Stehen ohne Krystalle zu bilden; ebenso wenig konnte durch Lösungsmittel aus ihr ein krystallisirter Körper abgeschieden werden.

Zuletzt wurde versucht, das vermuthete Cymol durch Chromsäure zu oxydiren und zu diesem Zweck das ölige Gemisch 8 Stunden lang in einem Kolben mit einer Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure gekocht.

Dabei war das Steinöl und der darin gelöste Campher grösstentheils unangegriffen geblieben und konnte durch einen Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Diese, die übrigens nur dunkelbraun, nicht grün war, gab an Aether eine ganz kleine Menge einer farblosen,

in Wasser fast unlöslichen Substanz ab, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in der Form undeutlicher, mikroskopischer Kryställchen erhalten wurde. Zu vergleichenden Versuchen war ihre Quantität, die nur einige Milligramme betrug, unzureichend.

In einem späteren Bericht theilt Baubigny mit (Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 71), dass sich, wie er experimentell nachgewiesen hat, bei der Einwirkung des Natriums auf eine Lösung von Campher in Toluol kein Wasserstoff frei entwickelt, sondern, sich einem andern Theil des Camphers hinzufügend, *Borneol* bildet.

$$3C_{10}H_{16}O + 2Na = 2C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{18}O.$$

Das Borneol ist von ihm analysirt worden.

Auch bei meinen Versuchen liess sich die Gegenwart dieser Verbindung nachweisen, welche sich, gemischt mit Campher, in der aus der Reaction hervorgehenden Masse befindet, die man von dem öligen Antheil abgepresst, und mit Wasser ausgelaugt hat.

Um das Borneol von dem beigemischten Campher zu trennen, wurde, wie auch Baubigny that, nach Berthelot's Angaben verfahren (Chim. org. fondée sur la synthèse 1, 147), das Gemisch mit Stearinsäure erhitzt, der Campher absublimirt, und das Borneol aus dem Rückstand mit Natronkalk abgeschieden.

Das, durch mehrmaliges Sublimiren gereinigte, in allen Eigenschaften mit Borneol übereinstimmende Präparat gab bei der Analyse:

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,8885 Grm. Kohlensäure und 0,334 Grm. Wasser.

	$C_{10}H_{18}O$	
C	77,9	77,2
H	11,7	11,8

LXI.

Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali.

Von

H. Hlasiwetz und **A. Grabowski.**

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Das Verhalten verschiedener organischer Verbindungen, besonders der Säuren, zu Aetzkalien, ist in jenen Fällen oft sehr lehrreich, wo bei hoher Temperatur, mindestens dem Schmelzpunkte des Alkalis, zugleich oxydirende Wirkungen Platz greifen, so dass die Reaction gewissermassen als trockene Destillation bei Gegenwart einer oxydirenden Substanz sich darstellt.

Von diesen Fällen sind mehrere genau studirt und sie beweisen, dass der Versuch bei schematisch gleich constituirten, z. B. homologen Verbindungen, auch eine Gleichmässigkeit der Zersetzungsproducte ergiebt, die zu einem Schluss auf die Constitution der Verbindungen führen kann.

So zerfallen die der Acrylsäure homologen Säuren sämmtlich in Essigsäure und eine dieser homologen Säure, wobei Wasserstoff entwickelt wird.

Indessen lässt sich für Säuren anderer Gruppen, wenn sie auch manches ähnliche im Verhalten, gleiche Basicitätsverhältnisse u. dergl. zeigen, nicht immer ein analoges Zerfallen voraussagen, ja man findet sogar merkwürdige Ausnahmen bezüglich der Zersetzungsfähigkeit überhaupt, besonders dann, wenn das Alkali im Ueberschuss angewendet war.

So weiss man z.B. wie leicht Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure zerfallen.

Man überzeugt sich aber leicht, dass, wenn man diese Säuren mit einem Ueberschnss von Aetzkali schmilzt, die Zersetzung nur zum kleinsten Theile und höchst unvollständig vor sich geht, wenn man gleich die Operation sehr geraume Zeit unterhält.

Der Ueberschuss des Alkalis wirkt hier offenbar hin-

dernd; er schützt die genannten Säuren vor einer Zersetzung, der sie sonst so leicht unterliegen, was theoretisch betrachtet nicht nur nicht vorauszusehen, sondern sehr zu bezweifeln war, zumal die Temperatur allein schon hätte hinreichen können, sie in ihrem Bestand zu gefährden, und selbst Verbindungen von der Zersetzlichkeit der Protocatechusäure, Gallussäure, zeigen unter diesen Verhältnissen eine überraschende, vorläufig kaum zu erklärende Beständigkeit.

Da, wo bei solchen Operationen aber Zersetzungen eintreten, sind die Producte meistens für die Verbindungen so bezeichnend, dass es nur der Ausdehnung der Versuche auf ganze Reihen bedarf, um zu allgemeinen Folgerungen zu führen.

Wir haben gesucht, die Reaction bei einem Studium des Camphers und seiner Derivate zu verwerthen; Verbindungen, deren Beziehungen man zwar richtig bestimmt zu haben scheint, deren innere Constitution aber noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wir beabsichtigten unsere Untersuchung mit der Camphinsäure zu beginnen; allein die Darstellung grösserer Mengen dieser Säure ist so schwierig und zeitraubend, dass wir bald die leichter zu beschaffende Camphersäure wählten.

Durch Erhitzen camphersaurer Alkalien erhält man Phoron; durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien aber bilden sich, wie wir fanden, constant vornehmlich drei Producte, sämmtlich Säuren, deren Trennung und Eigenschaften wir hiermit beschreiben wollen.

Wir konnten leider die Untersuchung nicht ganz zu Ende führen, weil wir beide unseren Wohnort zu verändern genöthigt waren.

Was wir festgestellt haben beschränkt sich auf folgendes.

Schmilzt man Parthien von etwa 15 Grm. Camphersäure mit der dreifachen Menge Aetzkali in einer Silberschale so lange bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, mässigt dann das Feuer und erhitzt weiter bis der Schaum wieder einsinkt, löst dann die Schmelze in Wasser auf und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich bei gelungener

Operation nur eine kleine Menge eines braunen, theerigen Oels aus, welches man durch ein nasses Filter trennen kann.

Man bemerkt beim Absättigen sogleich einen starken Geruch nach Fettsäuren. Aus der filtrirten Flüssigkeit können nun die Zersetzungsproducte durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen werden.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, und nun der flüchtige Theil abdestillirt.

Das saure Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt, durch Verdunsten concentrirt, und dann mittelst Silbersalpeter ein Silbersalz dargestellt, welches sogleich als voluminöser, weisser, krystallinischer Niederschlag herausfiel.

Bei der Verunreinigung des käuflichen Aetzkalis mit Chlorkalium gelangt aber bei dieser Bereitungsweise leicht etwas Chlorsilber in das Präparat, und es ist daher nothwendig, die Lösung des Ammoniaksalzes zu erhitzen, mit einer heissen Lösung von Silbersalpeter zu zersetzen, heiss zu filtriren und im Dunkeln krystallisiren zu lassen.

Mehrere Bereitungen ergaben das Salz von demselben Aussehen; kleine, warzige oder körnige Aggregate, die mit kaltem Wasser abgewaschen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet, analysirt wurden.

Die erhaltenen Zahlen von drei Präparaten waren zwar nicht übereinstimmend, allein sie zeigten doch, dass sie nur auf buttersaures Silber, oder ein Gemisch von diesem, und valeriansaurem Silber bezogen werden können.

	$C_4H_7AgO_2$	$C_5H_9AgO_2$	Gef.		
C	24,6	28,7	23,4	29,5	27,1
H	3,6	4,3	3,3	4,5	4,1
Ag	55,4	51,7	56,4	51,7	53,7

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dass in dem, in der Retorte verbleibenden Theil der nichtflüchtigen Säuren, sich eine befindet, welche die Eigenschaft besitzt, sich in ein fast unlösliches *Kalksalz* zu verwandeln, wenn man ihre Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorcalcium versetzt und dann erhitzt.

In der Kälte bleibt alles unverändert; beim Kochen der Flüssigkeit entsteht eine reichliche Ausscheidung dieses Sal-

zes, welches aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern besteht.

Dieses Verhalten wurde benutzt, um diese Säure zu isoliren.

Der ganze Rückstand von der Destillation wurde, wie angegeben, behandelt, das herausgefallene Salz abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die davon abgelaufene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet.

Das Kalksalz selbst, noch etwas gefärbt, wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt, dann vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und die ganze wasserklare Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein kaum gefärbter syrupöser Rückstand, der mit Wasser aufgenommen (wenn er sich milchig trübt, durch ein nasses Filter klar filtrirt) und wieder etwas eingedampft wird. Bald bilden sich dann farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, Körner und Rinden.

Durch Abspülen mit kaltem Wasser entfernt man eine geringe Menge Mutterlauge und nach einmaligem Umkrystallisiren hat man die Verbindung völlig rein. Sie ist von starkem rein sauren Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 114° C.

Bei der Destillation für sich liefert sie, ohne dass ein Rückstand in der Retorte bleibt, ein wasserhelles Oel, welches erst nach einigen Stunden Krystalle ansetzt.

Diese gleichen in ihrem Verhalten der früheren Verbindung und gaben namentlich noch die charakteristische Kalkreaction.

Wir haben die *Säure*, das *Kalksalz* und ein *Silbersalz* analysirt.

Das *Kalksalz* ist im reinen Zustande ein kreideweisses, leichtes, krystallinisches, beim Reiben elektrischwerdendes Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der auf Zu-

satz von salpetersaurem Silber zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erscheint und in grösseren Wassermengen löslich ist. Er ist ziemlich lichtbeständig.

Die Analysen ergaben:

Säure.

$\mathrm{C_7H_{12}O_4}$			
C	52,5	52,6	52,4
H	7,5	7,6	7,7

Kalksalz.

$\mathrm{C_7H_{10}CaO_4}$			
C	42,2	42,3	42,0
H	5,0	5,1	5,1
Ca	20,2	19,8	19,9

Silbersalz.

$\mathrm{C_7H_{10}Ag_2O_4}$			
C	22,5	22,5	22,6
H	2,7	2,7	2,8
Ag	57,8	57,5	57,7

Wie man sieht, hat diese Säure die Formel der sogenannten *Pimelinsäure* und ist ohne Zweifel identisch mit einer der unter diesem Namen beschriebenen Verbindungen.

Bei den widersprechenden Angaben über dieselben von Laurent, Bromeis, Marsh, Wirz und zuletzt von Arppe, scheint es erwünscht, nunmehr ein Material und eine Methode der Darstellung zu besitzen, die stets zu einem und demselben leicht rein darzustellenden Präparat führt.

Die Verschiedenheit der früher untersuchten Säuren zeigen schon die Angaben über die Schmelzpunkte, wofür Laurent 114°, Bromeis 134, Marsh 114—115 und Wirz 130° fand. Unsere Säure schmolz bei 114°.

Wir besitzen schon einen Vorrath von Material, um ein genaueres Studium derselben, welches wir uns vorbehalten, ausführen zu können. Hierbei wollen wir besonders die sauerstoffreicheren Säuren zu erhalten suchen, die zu ihr in dem Verhältniss stehen müssen, wie Aepfelsäure und Weinsäure zu Bernsteinsäure.

Gerhardt führt an, beim Schmelzen der Pimelinsäure mit Kalihydrat bilde sich Valeriansäure und Oxalsäure. Wir haben den Versuch noch nicht wiederholt; verläuft aber die

Zersetzung in dieser Weise, so wäre die von uns neben Pimelinsäure gefundene Fettsäure vielleicht nur ein secundäres Product aus der Pimelinsäure und nicht ein primäres aus der Camphersäure.

In der oben mit A bezeichneten Flüssigkeit ist noch eine Säure enthalten, die in folgender Weise daraus erhalten wurde.

Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, das noch etwas gefärbte Filtrat mit Thierkohle gekocht, dadurch entfärbt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren einen fast farblosen, sehr sauren Syrup, der immer noch eine Beimengung der flüchtigen Fettsäuren enthält, die man durch Destillation abscheiden kann.

Eine Trennung von diesen lässt sich durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Bleizucker bewerkstelligen.

Auf diesen Zusatz fällt ein weisser, käsiger, schwerer Niederschlag heraus, aus dem man die Säure wieder durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff gewinnen kann.

In der Flüssigkeit, die von der, durch Bleizucker entstandenen Fällung abläuft, fällt Bleiessig noch einen weiteren Theil, der sich mit dem ersten als identisch erwies, wesshalb man gleich anfangs total mit basischem Bleisalz ausfällen kann.

Die, durch gelindes Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene Säure, ihrer Menge nach eines der Hauptproducte der Zersetzung der Camphersäure, nimmt keine feste Form an; ist eine äusserlich der Camphresinsäure Schwanert's*) ähnliche Verbindung, lässt sich aber von dieser schon dadurch unterscheiden, dass sie mit Silberlösung keine Fällung giebt.

Ein Silbersalz entsteht erst, wenn man sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt hat und auch dann nur in etwas concentrirter Lösung.

Es ist weiss, amorph und wenig veränderlich an der Luft.

Mit kohlensauren Erden abgesättigt erhält man Lösungen

*) Ann. d. Chem. 128, 77.

von Salzen, die gummiartig eintrocknen. Es ist schwer bei der amorphen Beschaffenheit der Säure, sie von vollkommener Reinheit zu erhalten.

Wir müssen die etwas abweichenden Zahlen, die wir bei der Analyse derselben, so wie ihres Blei- und Silbersalzes erhielten, auf kleine Mengen von Nebenbestandtheilen schreiben und führen deshalb vorläufig nur an, dass sie die Formel $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O}_5$ wahrscheinlich machen, die einer Oxycamphersäure entspräche.

Es hätte sich vermuthen lassen, dass diese Säure ein intermediäres Product der Zersetzung der Camphersäure durch Kali sei, aus welchem die gefundene Pimelinsäure entstanden ist.

Sie wurde daher einem Theil nach neuerdings mit Kali bis zur Wasserstoffentwickelung geschmolzen und nach dem früher beschriebenen Verfahren nach Pimelinsäure gesucht. Es konnte jedoch keine gefunden werden; fast die ganze angewandte Menge wurde als solche wieder erhalten.

Bei der trockenen Destillation geht ein, meistens grünlich gefärbtes, dickflüssiges Oel über, welches pfeffermünzartig riecht.

Darin bilden sich bald Krystallblättchen, die sich jedoch wegen der dickflüssigen Beschaffenheit der Masse nicht gut durch Abpressen reinigen lassen.

Kocht man jedoch, ohne sie zu trennen, das Ganze anhaltend mit Wasser aus, so löst sich bis auf einen kleinen Theil öliger Substanz die Hauptmenge zu einer, in der Hitze klaren Flüssigkeit, die durch ein nasses Filter abgegossen, feine, blätterige, der Benzoësäure ähnliche Krystalle anschiessen lässt. Diese können aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich.

Ihrer Menge nach sind sie der kleinere Theil der Destillationsproducte der syrupösen Säure; der grössere ist in der wässerigen Lösung, aus der sie sich bildeten, enthalten und hinterbleibt beim Verdunsten dieser wieder als saurer, farbloser Syrup von der Zusammensetzung und dem Verhalten der ursprünglichen Säure, die demnach zum Theil destillirbar ist.

Die Krystalle zeigten die Zusammensetzung des *Camphersäureanhydrids.*

	$\Theta_{10}H_{14}\Theta_3$		
C	65,9	65,5	65,4
H	7,7	7,7	7,7

LXII.

Synthese des Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 65, p. 1015.)

Bekanntlich hat Liebreich aus dem Gehirn eine Phosphor und Stickstoff enthaltende Substanz gewonnen, welcher er den Namen Protagon gegeben hat. Wird dieser Körper der Einwirkung einer Lösung von concentrirtem Barytwasser unterworfen, so spaltet er sich in Phosphorglycerinsäure und eine starke Base, das Neurin. Baeyer hat kürzlich gezeigt, dass das Neurin eine Oxäthyl enthaltende Base ist, welche ein Hydrat des Oxäthylammonium repräsentirt, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 Methylgruppen vertreten sind:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ H \\ C_2H_4(OH) \end{array}\right\} NOH}_{\text{Hydrat des Oxäthylammonium}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_4(OH) \end{array}\right\} NOH.}_{\text{Hydrat des Oxäthyltrimethylammonium}}$$

Diese Thatsache hat ihn zu der Annahme geführt, dass die Synthese des Neurins ausgeführt werden könne durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylammoniumhydrat, welches sich, wie ich gezeigt habe, gleichzeitig mit anderen Oxäthyl enthaltenden Basen bei Einwirkung des Aethylenoxyd auf Ammoniak bildet. Bis jetzt habe ich nur geringe Mengen dieser reinen Base oder ihrer Chlorverbindung erhalten können, weil es schwer ist, sie von der Chlorverbindung des Dioxäthylammonium zu trennen. Ich habe zur Darstellung dieser Basen noch einen anderen Weg gezeigt, näm-

lich die Behandlung des Aethylenchlorhydrats mit Ammoniak. Diese Methode hat mich zu einer sehr eleganten Synthese des Neurins geführt. Das Chlorhydrat dieser Base, oder das Chlorür des Oxäthyltrimethylammoniums entsteht durch directe Addition der Elemente des Aethylenchlorhydrats und des Trimethylamins.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_2H_4(OH)\end{matrix}\right\}NCl.$$

5 Grm. Trimethylamin wurden mit 10 Grm. Aethylenchlorhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf von 24 Stunden liess man erkalten und sah die Röhre sich mit schönen farblosen Krystallen füllen. Diese Krystalle lösen sich in absolutem kochenden Alkohol und beim Erkalten scheidet sich ein Theil davon ab, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Aether schlägt die Lösung nieder; wenn er jedoch eine Spur Wasser enthält, so vereinigt sich der Niederschlag am Boden des Gefässes zu einer dicken Flüssigkeit. Die Krystalle, welche das Chlorür des Oxäthyltrimethylammoniums darstellen, sind in der That sehr zerfliesslich.

Wenn man zur wässrigen Lösung der Verbindung eine mässig concentrirte Lösung von Goldchlorid fügt, so entsteht sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag ist, wie Baeyer gezeigt hat, sehr charakteristisch; er löst sich in siedendem Wasser, aus dem er beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Er hat die Zusammensetzung

$$(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl + AuCl_3.$$

Ich habe diese Goldverbindung mit einem Product verglichen, welches ich Herrn Liebreich verdanke, und das aus dem aus dem Gehirn stammenden Neurin dargestellt ist. Die beiden Salze sind unter dem Mikroskop in rhombischen Blättern krystallisirt, welche nach der Messung derselben identisch scheinen.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Chloroxäthyltrimethylammonium eine Lösung von Platinchlorid

fügt, so bildet sich kein Niederschlag, und setzt die Flüssigkeit erst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle ab; aber auf Zusatz von Alkohol bildet sich sogleich ein Niederschlag, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl + PtCl_2$ zukommt.

Wenn man das Chloroxäthyltrimethylammonium mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, so wird das Hydrat abgeschieden, welches nach dem Verdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe zersetzt sich beim Erhitzen, unter Verbreitung eines lebhaft ammoniakalischen Geruchs.

Die angeführten Analysen so wie die Art der Bildung der Oxäthylenbase scheinen mir allen Zweifel über ihre Zusammensetzung zu beseitigen, welche die des Neurins ist. Es bleibt noch übrig, die beiden Körper genau zu vergleichen, um zu entscheiden, ob nicht vielleicht ein Fall ganz feiner Isomerie vorliegt.

LXIII.

Identität des künstlichen und natürlichen Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. **66**, p. 773.)

Vor einiger Zeit habe ich die ersten Resultate meiner Untersuchung über das Neurin mitgetheilt, welches ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat erhielt. Das Chlorhydrat des Trimethyloxäthylammoniums schien mir identisch zu sein mit dem Chlorhydrat des aus dem Gehirn dargestellten Neurins. Beim Auflösen der trockenen Salze in Alkohol, welcher vorsichtig mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt war, wurden beide in langen zerfliesslichen Nadeln erhalten. Das Chlorhydrat des natürlichen Neurins wurde durch Schwefelwasserstoff vom Goldchlorid getrennt, und die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbad, dann im luftleeren Raum verdampft.

Die Chlorplatinverbindung des Trimethyloxäthylammoniums ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Wiederauflösen des durch Alkohol gebildeten Niederschlags in Wasser und freiwilliger Verdampfung der Lösung scheidet es sich in prachtvollen klinorhombischen Prismen von orangerother Farbe ab, die leicht von beträchtlicher Grösse und gut ausgebildet erhalten werden können.

Bei der Umwandlung des Chlorhydrats des natürlichen aus seiner Verbindung mit Goldchlorid erhaltenen Neurins in die Platinchloridverbindung, wurden Krystalle erhalten, die in Form, Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol mit den ersten vollständig übereinstimmten. Die Uebereinstimmung der Krystallform ist noch durch genaue Messungen constatirt, die Friedel nächstens veröffentlichen wird.

Unter den Eigenschaften des Neurinchlorhydrats, die von Baeyer angeführt sind, ist die charakteristischste seine Reduction durch Jodwasserstoffsäure. Die Oxäthylbase verwandelt sich unter ihrer Einwirkung in eine Jodäthylbase.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4OH)\end{matrix}\right\}N.Cl}_{\text{Oxäthyltrimethyl-ammoniumchlorür}} + 2HJ = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4J)\end{matrix}\right\}NJ}_{\text{Trimethyljodäthyl-ammoniumjodür}} + H_2O.$$

Das so erhaltene Trimethyljodäthylammoniumjodür ist wenig löslich in kaltem Wasser, und scheidet sich aus einer kochenden Lösung in ausgezeichneten Krystallen ab. Bei seiner Reduction durch Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor und einer Temperatur von 140° C. wurde das Chlorhydrat des künstlichen Neurins erhalten.

Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd verwandelt sich bekanntlich das Jodür in das Hydrat der entsprechenden Vinylbase.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4J)\end{matrix}\right\}NJ}_{\text{Trimethyljodäthyl-ammoniumjodür}} + Ag_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}N.OH}_{\text{Trimethylvinyl-ammoniumhydrat}} + 2AgJ.$$

Ich habe die Genauigkeit dieser Reaction, welche schon Baeyer angiebt, beim Operiren mit dem Jodür des künstli-

chen Neurins festgestellt. Sättigt man das aus dem Jodür durch Einwirkung von Silberoxyd entstehende Hydrat mit Salzsäure und fügt dann Goldchlorid hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet, welche die Verbindung von Goldchlorid mit Trimethylvinylammonium darstellen:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\} NCl + AuCl_3.$$

Eine verdünnte Lösung des Trimethyloxäthylammoniumhydrats (freien Neurins) kann ohne merkliche Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Anders verhält es sich mit einer concentrirten Lösung. Dieselbe entwickelt Trimethylamin, wie auch beim natürlichen Neurin beobachtet ist. Diese Zersetzung geht jedoch nicht allein vor sich. Lässt man den Kolben, in welchem die Lösung vollständig verdampft ist und in dem sich kein Neurin mehr befindet, erkalten, so condensirt sich eine kleine Menge einer dicken, leicht braun gefärbten Flüssigkeit. Dieser Körper siedet nur bei einer höheren Temperatur. Ich habe daraus eine kleine Menge einer über 190° C. siedenden Flüssigkeit erhalten, welche die Eigenschaften des Glykols zeigt. Mit trockenem Kali erhitzt entwickelt der Körper reines Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt ihn lebhaft. Seine Bildung erklärt sich leicht.

Trimethyloxäthylammoniumhydrat kann sich bei Einwirkung von Wärme in Trimethylamin und Glycol zerlegen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{matrix}\right\} N.OH}_{\text{Trimethyloxäthyl-ammoniumhydrat}} = \underbrace{(CH_3)_3N}_{\text{Trimethyl-amin}} + \underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Glykol}}.$$

Diese Reaction ist das erste Beispiel der Bildung von Glykol aus einem natürlichen Product.

Ich glaube nicht, dass die Reaction so einfach ist, wie obige Gleichung anzeigt. Es kann zur selben Zeit eine gewisse Menge Aethylenoxyd entstehen, und in der That geht die oben genannte dicke Flüssigkeit nicht vollständig beim Siedepunkte des Glykols über, sondern die letzten Portionen destilliren oberhalb 200° C. über, als wenn eine kleine Menge

von Polyalkoholen dem Glykol selbst beigemischt wäre. Man weiss, dass dieses sich durch Aufnahme von Aethylenoxyd in Polyalkohol verwandelt.

Andererseits ist das Trimethylamin nicht der einzige Körper, der sich in dem beim Kochen einer Lösung von Neurin überdestillirten Wasser vorfindet. Erhitzt man nämlich das Destillat zum Sieden und verdampft den grösseren Theil desselben, so ist es leicht, das Trimethylamin vollständig auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen. Es bleibt dann noch eine Flüssigkeit, welche mit Salzsäure gesättigt und mit Goldchlorid versetzt, den gelben charakteristischen Niederschlag des Neurins giebt.

Das Neurin scheint so durch Einwirkung des Aethylenoxyds auf Trimethylamin regenerirt zu werden, denn es ist nicht anzunehmen, dass eine Ammoniakbase, wie das Neurin, sich ohne Zersetzung destilliren lässt.

Dies hat mich darauf geführt, eine neue Synthese des Neurins zu versuchen. In einem Kolben wurde eine concentrirte Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxyd eingeschlossen und das Ganze der gewöhnlichen Temperatur überlassen. Am folgenden Tage war die Flüssigkeit dick geworden und der Geruch nach Trimethylamin verschwunden. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, Goldchlorid hinzugefügt und es entstand sogleich der charakteristische Niederschlag der Goldchloridverbindung des Neurins.

Bei dieser Reaction bildet sich das Neurin durch directe Addition aller Elemente des Trimethylamins, des Aethylenoxyds und des Wassers.

$$\underbrace{(CH_3)_3N}_{\text{Trimethyl-amin}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aethylen-oxyd}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} NOH.}_{\text{Neurin}}$$

Die in dieser Abhandlung angeführten Versuche scheinen mir alle Zweifel über die Identität des künstlichen und natürlichen Neurins zu beseitigen. Die Frage nach der Isomerie, welche ich mir in meiner letzten Mittheilung vorbehalten, ist daher jetzt erledigt. Ich muss hinzufügen, dass ein solcher Rückhalt nöthig war, weil die Theorie die Exi-

stenz zahlreicher mit dem Neurin isomerer Basen anzeigt. Folgende Formeln geben die Constitution einiger dieser Basen.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Methyläthyloxäthyl-ammoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Propyloxäthylammo-niumhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Aethyloxypropyl-ammoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Dimethyloxypropyl-ammoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_5H_{10}.OH \end{matrix}\right\} N.OH.$$

Oxamylammonium-hydrat

Von diesen Basen habe ich die letztere durch Einwirkung des Amylglykolmonochlorhydrins auf Ammoniak darzustellen versucht. Ich habe ein Platinsalz erhalten, welches von dem des Neurins vollständig verschieden ist und die Zusammensetzung der entsprechenden Vinylbase zu haben scheint.

Ausserdem habe ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat eine homologe, dem Neurin ähnliche Verbindung erhalten, die ich in einer nächsten Mittheilung beschreiben werde.

LXIV.

Neue Nitrile der Fettsäurereihe.

Da die Isomerie der Nitrile der Fettsäurereihe, welche durch trockene Destillation der Doppelsalze von Cyansilber mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals entstehen, auf diesem Wege weder rein noch in irgendwie erheblicher Menge erhalten werden können, hat A. Gautier (Compt. rend. t. 66, p. 863 und 901) einen anderen Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen, welcher erlaubt, dieselben in grösserer Menge und vollkommen rein zu erhalten.

Man erhitzt zu dem Zweck 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. der Jodverbindung eines Alkoholradicals, dem $^2/_3$ seines Volumens Aether zugefügt ist, während einiger Stunden in einem geschlossenen Gefäss auf 130—140° C. Das krystallinische Doppelsalz, welches sich auf diese Weise bildet, wird getrocknet und mit der Hälfte seines Gewichts reinem Cyankalium und einer kleinen Menge Wasser gemischt. Man destillirt alles auf dem Wasserbade; das Nitril wird durch Cyankalium ersetzt, indem sich KCy.AgCy bildet; man trennt es mit ein wenig Wasser, trocknet und reinigt es durch Destillation.

Beim Versuch, das Silbersalz durch Salze von Zink oder Quecksilber zu ersetzen, bildeten sich auch Doppelsalze, die jedoch bei der Zersetzung nur zur Entstehung einer kleinen Menge der alten Nitrile Veranlassung gaben.

Von den so erhaltenen neuen Verbindungen siedet das Methylcarbylamin, $N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right.$, bei 58—59° C. Es ist ein farbloser sehr flüchtiger Körper, von abscheulichem Geruch, der zugleich an Artischocken und Phosphor erinnert, kratzt in der Kehle und wirkt tödtlich auf den Organismus; er erzeugt Uebelkeit, Schwindel, Kopfweh und Herzklopfen. Er ist wenig löslich in Wasser und leichter als dieses.

Von seiner Darstellung her enthält es immer etwas Methylamin, was man durch Waschen entfernt. Seine Reaction auf befeuchtetes rothes Lakmuspapier ist schwach alkalisch. Nach einiger Zeit tritt die rothe Farbe wieder auf, indem sich unter dem Einfluss des Wassers wahrscheinlich ein neutrales Salz bildet.

Aethylcarbylamin bildet sich wie das vorige, übt dieselben Wirkungen auf den Organismus aus, reagirt nur wenig alkalisch und siedet bei 78—79° C.

Die beiden Körper verbinden sich mit Säuren.

Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure bilden sie weisse krystallinische Verbindungen. Man erhält sie, indem man die gasförmigen Säuren über die abgekühlten Nitrile streichen lässt.

Es ist schwer Verbindungen mit Schwefelsäure zu er-

halten, da die Einwirkung der Säure sehr heftig ist und die Körper weiter zersetzt.

Wasser zersetzt die verschiedenen Salze unter grosser Wärmeentwickelung. Es bildet sich eine geringe Menge Ameisensäure, ausserdem Propionsäure und Chlorammonium. Diese Körper entstehen wahrscheinlich durch die Umwandlung der Nitrile in die gewöhnlichen, welche Vf. auch beim Erwärmen derselben in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. bemerkt hat.

Ausser den oben abgehandelten Verbindungen beschreibt Vf. (Compt. rend. t. 67, p. 723) zwei neue ähnliche Verbindungen des Radicals Propyl, denen er die Formeln

$$N\left\{\begin{matrix} C \\ (CH_3 - CH - CH_3) \end{matrix}\right. \text{ und } N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (CH_3 - CH - CH_3) \end{matrix}\right.$$

zulegt.

Um die erste Verbindung zu erhalten, verfährt man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung der schon beschriebenen. Das Isopropylcarbylamin ist eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruche wie die schon bekannten, anfangs ätherisch und angenehm, an das reine Aceton erinnernd, später die Kehle reizend. Es siedet bei 87° C., ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Es verbindet sich mit Säuren, und die Salze zersetzen sich fast augenblicklich mit Wasser. Mit wässeriger Salzsäure behandelt, wird das Isopropylcarbylamin nicht so leicht zersetzt, wie die Carbylamine mit 1 und 2 At. Kohlenstoff. Bringt man eine Schicht desselben auf wässerige Salzsäure, so vereinigen die beiden sich schwer in der Kälte und man muss die Einwirkung durch Schütteln befördern. Destillirt man die Masse, so findet man einen Theil des Isopropylamins in eine ölige Flüssigkeit umgewandelt, welche gegen 220° C. siedet. Dieselbe kann nur Isopropylformamid sein, das sich nach der Gleichung

$$N\left\{\begin{matrix} C \\ C_3H_7 \end{matrix}\right. + H_2O = N\left\{\begin{matrix} H \\ CHO. \\ C_3H_7 \end{matrix}\right.$$

gebildet hat.

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers auf

Isopropylcarbylamin zu Ende zu bringen, muss man das Gemisch einige Stunden auf 120 — 130° C. erhitzen. Beim Destilliren geht dann eine an Ameisensäure reiche Flüssigkeit in die Vorlage über und in der Retorte bleibt die Chlorverbindung des Isopropylamins, welche ein sehr zerfliessliches Salz darstellt. Um das Isopropylamin rein darzustellen, mischt man es mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und destillirt. Die alkalischen Dämpfe in Salzsäure geleitet, der man darauf Platinchlorid zufügt, geben ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, dem nach der Analyse die Formel $(N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right.,HCl)_2PtCl_4$ zukommt, wonach die freie Base die Zusammensetzung $N\left\{\begin{matrix}CH_3-CH-CH_3\\H_2\end{matrix}\right.$ besitzt.

Sie bildet sich also nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix}C\\(CH_3-CH-CH_3)\end{matrix}\right.}_{\text{Isopropylcarbylamin}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{N\left\{\begin{matrix}H_2\\(CH_3-CH-CH_3)\end{matrix}\right.}_{\text{Isopropylamin}}.$$

Das Isopropylamin ist eine bewegliche Flüssigkeit von lebhaft ammoniakalischem, süsslichen, nicht unangenehmen Geruch, dessen Dämpfe in Wasser sehr leicht löslich sind. Es siedet bei 31,5 — 32,5° C.

Die Chlorverbindung ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches unter der Luftpumpe in Würfeln krystallisirt erhalten wird, die bei 139° C. schmelzen. Im luftleeren Raum auf 150° C. erhitzt, zersetzt es sich zum Theil; lange Zeit bei 100° C. gehalten, geht es theilweise in eine rothe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit über. Die Chlorplatinverbindung giebt schöne goldgelbe Nadeln, die in Wasser sehr, und selbst in Alkohol, dem sein Volum an Aether zugefügt ist, ein wenig löslich sind.

LXV.

Ueber das Conchinin.

Die Base, welche bis jetzt unter verschiedenen Namen: Chinidin, β-Chinidin, β-Chinin, B-Chinin, Cinchotin, krystallisirtes Chinoidin und Pitoyin beschrieben ist, nennt Hesse Conchinin, weil sie viel Aehnlichkeit mit Chinin, aber auch mit Cinchonin hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 357).

Zu den reichlichen von v. Heyningen, Koch, de Vry, Pasteur u. A. gelieferten Beobachtungen giebt der Vf. noch einen Beitrag, dem wir einiges entlehnen.

Zur Darstellung der Base, die am reichlichsten in den Pitoya-Rinden (1,6 p.C.) auftritt, ist das beste Material das käufliche Chinoïdin, in welchem sie gewissermaassen angehäuft sich vorfindet. Man schüttelt das Chinoïdin mit der 8fachen Menge Aether zu wiederholten Malen, destillirt die filtrirten Aetherauszüge, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und fällt die zuvor genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch Seignettesalz, so lange noch Niederschlag entsteht. Es fallen die Tartrate der linksdrehenden Basen Chinin und Chinidin (des Vfs., Cinchonidin Pasteur's) aus und gelöst bleiben die Tartrate der rechtsdrehenden Basen Cinchonin und Conchinin (des Vfs., Chinidin Pasteur's). Setzt man nun zum Filtrat, welches mittelst Thierkohle entfärbt, hinreichend verdünnt und erhitzt worden, Jodkalium, so scheidet sich beim Erkalten jodwasserstoffsaures Conchinin als krystallinisches Pulver ab. Dieses zersetzt man durch Ammoniak, löst es nochmals in Essigsäure, um durch Thierkohle zu entfärben und fällt es wieder durch Ammoniak. Schliesslich krystallisirt man die Base aus heissem Alkohol.

Grosse vierseitige glänzende Prismen, die leicht verwittern, bei 15° C. 2000 Th. Wasser, bei 10° C. 35 Th. und bei 20° C. 22 Th. Aether und bei 20° C. 26 Th. Weingeist von 80 p.C. zu ihrer Lösung bedürfen. Schmelzpunkt 168° C., krystallinisch erstarrend. Stark erhitzt verkohlt es ohne Sublimat zu geben.

Die kleinen Krystalle, in welche sich die aus ihren Salzen

durch Ammoniak abgeschiedene Base verwandelt, schmelzen unverwittert unter 100°, dagegen die grossen aus Alkohol angeschossenen noch nicht bei 120°. Diese bestehen aus $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 5\dot{H}$. Es scheint demnach mehrere Hydrate zu geben, denn beim Verwittern hinterbleibt ein bestimmtes Hydrat mit $4\dot{H}$.

Dem Doppelsalz ertheilt der Vf. die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCl + 2PtCl_2 + 2\dot{H}$, während van Heijningen $4\dot{H}$ fand.

Das *saure jodwasserstoffsaure* Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HJ + 6\dot{H}$, bildet schöne goldglänzende Prismen, die sich ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen, bei 120° noch nicht schmelzen, aber dabei braungelb werden unter Wasserverlust. An feuchter Luft werden sie unter Wasseraufnahme wieder gelb.

Das *Nitrat* ist wasserfrei. Kurze dicke Prismen, die sich in 85 Th. Wasser von 15° C. lösen. Schnell verdampft scheidet es sich zuerst ölig ab.

Dem *neutralen Sulfat*, welches nicht verwittert und am Licht feucht sich nicht grün färbt, ertheilt der Vf. nur $4\dot{H}$, statt $6\dot{H}$ (v. Heijningen). Es löst sich in 108 Th. Wasser von + 10° C. Der Vf. ist jetzt der Ueberzeugung, dass v. Heijningen in seinem β-Chinin ein Gemenge von Conchinin und Chinidin (d. h. Cinchonidin) vor sich gehabt hat.

Wenn, wie es jetzt oft vorkommt, dieses Salz statt des Chininsulfats oder mit letzterem gemischt im Handel auftritt, so kann man leicht durch verdünnte Seignettesalzlösung die Entscheidung treffen.

Das *saure Sulfit*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . S_2H_2O_8 + 8\dot{H}$, bildet lange farblose Prismen, die sich in 8,7 Th. Wasser von 10° C. lösen.

Das *Hyposulfit*, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 . S_4H_2O_6 + 4\dot{H}$. Kurze glasglänzende Prismen, in 415 Th. Wasser von 10° C. löslich.

Das *saure Phosphat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . PH_3O_8$, scheidet sich aus einer in der Wärme neutralisirten Lösung von Base und Säure beim Erkalten in kurzen 4seitigen Prismen aus, die 131 Th. Wasser von 10° C. zur Lösung bedürfen und auch in Weingeist sich ziemlich schwer lösen.

Das *neutrale Tartrat*, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 . C_8H_6O_{12} + 2\dot{H}$, bildet seideglänzende Prismen, in 38,8 Th. Wasser von 15° C. löslich. — Das *Bitartrat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_6O_{12} + 6\dot{H}$, kurze perl-

glänzende Prismen, die in 400 Th. Wasser von 10° C. sich lösen und bei 100° schmelzen.

Weinsaures Conchinin-Antimonoxyd bereitet der Vf. durch Fällen eines neutralen Salzes des Alkaloids mit Brechweinsteinlösung, wobei lange seideglänzende Nadeln, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_5Sb_2O_{14} + 8\dot{H}$, sich abscheiden. Sie lösen sich in 540 Th. Wasser von 20° C. und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser.

Das *Succinat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_6O_8 + 4\dot{H}$. Sehr feine Prismen, die unter 100° schmelzen, ihr Wasser verlieren und krystallinisch erstarren. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. 1 Th. Salz braucht 41,5 Th. Wasser.

Das Acetat konnte der Vf. nicht, wie Heijningen, krystallisirt erhalten.

Das *Ferrocyan-Conchinin* scheidet sich aus saurer, erwärmter und nicht zu concentrirter Lösung in goldglänzenden Prismen, sonst als gelbes Krystallpulver aus.

LXVI.

Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdän bei Anwesenheit von Sulfocyanüren.

W. Skey beobachtete, dass unter den in der Aufschrift angegebenen Bedingungen in den sauren Lösungen mehrer Alkaloide Niederschläge entstehen, welche er wahrscheinlich für Schwefelcyan-Doppelsalze der Metalle mit den Alkaloiden ansieht (Chem. News 1868, No. 434, p. 150).

Um sich vor Täuschung zu hüten, ist es zweckmässig, die Lösungen sowohl der Alkaloide wie der Metalle so verdünnt anzuwenden, dass in jeder für sich durch das Sulfocyanür keine Fällung entsteht.

Im Allgemeinen sind jene Niederschläge unlöslich in kaltem, mehr löslich in heissem Wasser und leicht in Alkohol; sie werden nur wenig angegriffen durch Salze und Schwefelsäure, aber durch Alkalien zersetzt.

Folgendes sind ihre physikalischen Eigenschaften:

Strychnin- und *Zinksalz* geben einen gelatinösen Niederschlag, der allmählich zu langen Nadeln sich umwandelt und ungefähr 30000 Th. Wasser zu seiner Lösung bedarf. — *Strychnin-* und *Quecksilbersalz* einen krystallinischen in Rhodankalium löslichen. [Es ist nicht ersichtlich, ob der Vf. ein Quecksilberoxydul- oder -oxydsalz meint. D. Red.]

Chinin- und *Zinksalz.* Der Niederschlag ist fest und brüchig bei 70°, weich bei 90° und halbflüssig bei 200°, beim Erkalten scheint er krystallinisch zu werden.

Nicotin- und *Zinksalz* geben krystallinischen Niederschlag, Nicotin und Zinn-Quecksilber und Molybdänsalz ölige Massen, letztere purpurfarbig. [Es ist nicht ersichtlich, ob der Vf. ein Zinnoxydul- oder oxydsalz, ein molybdänsaures oder Molybdänoxydsalz meint. D. Red.]

Atropin- und *Zinnsalz.* Der Niederschlag ist bei 60° wie ein halbfestes Fett; Zink-Quecksilber und Molybdänsalze bilden Oele.

Morphin- und Zink- oder Zinn-Salz geben amorphe, sehr leicht schmelzbare Niederschläge. Die Quecksilberverbindung ist ölig.

Narcotin und Quecksilber. Krystallinisch und leicht schmelzbar.

Veratrin giebt mit allen 4 Metallen gelatinöse Verbindungen, wie das blosse Veratrinsulfocyanid.

Coniin und Quecksilber grün und krystallinisch.

Anilin giebt unter diesen Umständen keinen Niederschlag, Gelatine und Hausenblase verhalten sich wie Veratrin.

Später hat der Vf. auch die Salze des Platins, Golds, Eisens, Wolframs und Chroms in das Bereich analoger Versuche gezogen (Chem. News 1868, No. 437), ohne auch hier überall anzugeben, welche Salze der verschiedenen möglichen Oxydationsstufen dieser Metalle gemeint sind. Das Resultat der Experimente war folgendes:

Morphin- und *Platinsalz* geben einen rothen öligen Niederschlag, wenn Lösungen von Platinsalmiak, Morphinsalz und Rhodanür vermischt werden. — Mit Eisensalz und Goldsalz nichts.

Chinin- und *Platinsalz* liefern einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter 93° C. schmilzt. — Mit *Goldsalz* entstehen körnige Krystalle. — Mit *Wolframsalz* (d. h. wolframsaurem Alkali) ein gelber gallertartiger Niederschlag, leicht schmelzbar und allmählich grün werdend.

Atropin- und *Goldsalz* (Rhodanid in Rhodankalium gelöst) geben rothe ölige Tropfen.

Nicotin- und *Eisenrhodanid* sind ein rothes Oel in durchfallendem, grün im reflectirten Licht, metallglänzend. — Mit *Platinsalz* eine dunkelrothe krystallinische Substanz.

Veratrin- und *Eisensalz* blassrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Strychnin- und *Platinrhodanid* bilden blauröthliche Krystalle, schwach in Wasser, besser in Rhodankalium löslich.

Das rothe *Chromrhodanid* bildet mit den Alkaloiden meist flockige oder gelatinöse Niederschläge, mit Nicotin eine purpurne halbfeste Masse, die mit Kalilauge erhitzt schmilzt und roth wird.

LXVII.

Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate.

F. Lindow und R. Otto haben nach dem früher (dies. Journ. **102**, 250) angegebenen Verfahren xylolschweflige Säure dargestellt und deren Verhalten gegen Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w. untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 233).

Das erforderliche Xylol wurde aus rohem Steinkohlenöl fractionirt, bis der Siedepunkt 139—141° war. Man verwandelte es in Sulfoxylolsäure und destillirte deren Natronsalz mit Phosphorchlorid. Das so gewonnene Sulfoxylolchlorür, in reinem Aether gelöst, lieferte mit Natriumamalgam das xylolschwefligsaure Natron, welches durch Salzsäure zersetzt die xylolschweflige Säure als bräunliches Oel gab. Durch Lösen in Barytwasser, Filtriren durch Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure erhält man endlich die xylolschweflige Säure als schwach gelbliches geruchloses Oel, nur wenig

in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löslich, nicht unzersetzt destillirbar und an der Luft schnell Wasser und langsam Sanerstoff anziehend. Ihre Salze halten sich unverändert.

Das *Barytsalz*, $\left.\begin{matrix}(C_8H_9S\Theta)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2H_2\Theta$, bildet weisse, leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist lösliche Blättchen, die bei 140° ihr Wasser verlieren.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}(C_8H_9S\Theta)_2\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$, dem vorigen gleichend.

Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich und geben mit Silber- und Bleisalz schwere weisse Niederschläge.

Aethyläther, $C_{10}H_{14}S\Theta_2$, bernsteingelbe, kaum flüssige Masse, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt flüchtig, löslich in Weingeist und Aether.

Chlor verwandelt die xylolschweflige Säure sofort in das Chlorür ($C_8H_{10}S\Theta_2 + 2Cl = C_8H_9ClS\Theta_2 + HCl$), welches mit Wasser gewaschen aus Aether im Vacuo rein erhalten wird.

Wasserstoff im *statu nascendi* führt die xylolschweflige Säure in *Xylylsulfhydrat* über, $C_8H_{10}S\Theta_2 + 4H = C_8H_{10}S + 2H_2\Theta$, identisch mit dem von Yssel de Schepper zuerst dargestellten. Siedepunkt zwischen 210° und 215°, widerlich riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Aether und Alkohol, letztere Lösung durch Bleiacetat feurig, durch Kupfer- und Silbernitrat blassgelb gefällt. An der Luft erhärtet das Xylylsulfhydrat, indem es wahrscheinlich in Bisulfür übergeht, $2C_8H_{10}S + \Theta = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\ C_8H_9\end{matrix}\right\}S_2 + H_2\Theta$.

Schmelzendes Kalihydrat zerlegt xylolschwefligsaures Kali bei 250—300° in Xylol und schwefligsaures Kali ohne Nebenproducte.

Mit *Wasser* auf 150—160° erhitzt zerfällt die xylolschweflige Säure in Xylolschwefelsäure, Oxyxylylbisulfür und Wasser:

$$3C_8H_{10}S\Theta_2 = C_8H_{10}S\Theta_3 + C_{16}H_{18}S_2\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Das Oxyxylylbisulfür, mit verdünntem Alkali gewaschen, aus alkoholischer mit Thierkohle entfärbter Lösung abgeschieden,

bildet eine gelbliche ölige Masse, die durch Zink und Schwefelsäure sofort in Xylylsulfhydrat übergeht:

$$\mathrm{\Theta_{16}H_{18}S_2\Theta_2 + 6H = 2\Theta_8H_{10}S + 2H_2\Theta}.$$

Salpetrige Säure verwandelt die in Alkohol gelöste xylolschweflige Säure in eine harzige Masse, aus der Wasser Nitrosulfoxylolsäure auszieht und Aether einen Theil löst. Das Ungelöste ist krystallinisch, löslich in heissem Weingeist und liefert Krystalle, schmelzbar bei 154—155^0 und bestehend aus 50,6 p.C. C, 5,5 p.C. H, 5,1 p.C. N.

In *rauchender* Schwefelsäure löst sich xylolschweflige Säure zuerst mit gelber, dann grüner, zuletzt indigblauer Farbe.

Sulfobenzolamid, mit 2 Mol. Kalihydrat geschmolzen, bildet unter Entweichen von Wasser eine leicht lösliche Verbindung, aus der Säuren das Amid wieder abscheiden. Stärker erhitzt, entweicht bei 250—300^0 Ammoniak und nun scheiden Säuren Phenol und schweflige Säure ab.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{\Theta_6H_5S\Theta_2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N + 3KH\Theta} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{\Theta_6H_5}\\ \mathrm{K}\end{array}\right\}\mathrm{\Theta + NH_3 + K_2S\Theta_3 + H_2\Theta}.$$

Sulfochlorbenzolamid verhält sich ähnlich, aber es bildet sich nicht dabei, wie erwartet wurde, Monochlorphenol, sondern Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducts einen braunen harzigen Stoff ab, aus welchem Aether eine in grossen breiten Krystallen anschiessende Substanz auszieht.

Sulfobenzolchlorür (3 Mol.) und Cyankalium (4 Mol.) in alkoholischer Lösung geben bei Zusatz von Wasser ein braunes Harz, welches Kalilauge theilweise löst und Phenylbisulfür $\mathrm{(\Theta_6H_5)_2S_2}$ hinterlässt. Dieses aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse, bei 61—62^0 schmelzende Nadeln.

Chlorbenzolschweflige Säure und Natriumamalgam zerlegen sich nach längerer Berührung in benzolschweflige Säure und Chlornatrium. Nebenbei bildet sich ein wenig süsslich riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist, nach und nach krystallinisch erstarrt.

LXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn.

Von

Heinrich Struve.

(A. d. Bullet. de l'acad. des sc. de St. Pétersbourg t. 13.)

Im Januar dieses Jahres theilte ich der kaukasischen medicinischen Gesellschaft eine Notiz über eine von mir bei verschiedenen Gelegenheiten benutzte quantitative Bestimmung des Jods mit, die ich seitdem weiter verfolgt habe, so dass ich von der Anwendbarkeit derselben überzeugt bin. Dieses noch zumal im Vergleich der Leichtigkeit, mit der nach dieser Methode kleine Mengen, ja selbst Spuren von Jod nicht allein nachgewiesen, sondern auch gleich quantitativ bestimmt werden können, mit den Methoden, die bisher in Anwendung waren. Um uns hiervon zu überzeugen, haben wir nur nöthig, in der analytischen Chemie von Fresenius nachzuschlagen, das dort an verschiedenen Stellen über die Bestimmung von Jod Angeführte zusammenzufassen und kommen zum Schluss, dass eine jede quantitative Bestimmung des Jod bei Gegenwart von anderen Körpern zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört. Dabei ist dieses schliesslich nur erreichbar mit einem grossen Zeitaufwande und unter Beobachtung vieler Vorsichtsmassregeln.

Noch grössere Schwierigkeiten treten ein, wenn es sich um die Bestimmung von Jod in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten handelt, so zumal im Harn*). Die Methode, die bis jetzt in diesen Fällen gebraucht ward, beruht darauf, dass aus einer selbst ziemlich verdünnten Lösung eines Jodmetalls mit Schwefelsäure, alles Jod abgeschieden wird und übergeht. Im Destillat wird es dann mit einer Palladiumlösung titrirt. Diese Methode, so genaue Resultate mit der-

---

*) Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns, p. 120.

selben auch erzielt werden können, erfordert viel Zeit und kann deswegen zu rasch auf einander folgenden Bestimmungen nicht benutzt werden.

Jetzt aber, wo das Jod sowohl im freien Zustande, als auch in Form verschiedener Salze, eine so überaus wichtige medicinische Anwendung findet, ist es von Wichtigkeit, nicht nur die Gegenwart desselben mit Leichtigkeit nachweisen zu können, sondern auch den Durchgang desselben durch die thierischen Körper zu verfolgen.

Zum qualitativen Nachweis des Jods besitzen wir ausgezeichnete Reactionen, nämlich die blaue Färbung der Stärke, oder die charakteristische Färbung des Aethers, Benzins und Schwefelkohlenstoffs. Zumal diese letzte Reaction ist in neuester Zeit vorzüglich in Anwendung gebracht, und auf diese Erscheinung stütze ich auch die hier auseinanderzusetzende Methode der quantitativen Bestimmung dieses Körpers.

Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von einem bestimmten Gehalt und setzt man zu bestimmten verschiedenen Quantitäten dieser Lösung gleiche Quantitäten von Schwefelkohlenstoff und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure, oder auch nur rauchende Salpetersäure hinzu, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt. Führt man diese Versuche in kleinen Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln aus, so kann man nach dem Zusatz der Säure den Inhalt umschütteln, wodurch das in Freiheit gesetzte Jod vollständig vom Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird und denselben mehr oder weniger intensiv färbt. Füllt man darauf das Fläschchen mit reinem Wasser an, so kann man bald darauf die überstehende saure Flüssigkeit mit einem kleinen Heber abziehen und durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser den Inhalt so auswaschen, dass man schliesslich im Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Quantitäten Schwefelkohlenstoff hat, die von verschiedenen, aber bestimmten Jodquantitäten gefärbt sind.

Zur Darstellung solcher verschiedenen Färbungen benutzte ich eine Jodkaliumlösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 C.C. Grm. Wasser, folglich waren in 1 C.C. dieser Lösung

0,001 Jodkalium oder 0,00076 Jod enthalten; ferner war die Bürette derartig, dass 21 Tropfen derselben 1 C.C. entsprachen. Vom Schwefelkohlenstoff wurden zu einem jeden Versuch 5 C.C. angewendet. Unter Beobachtung dieser Verhältnisse wurde folgende Reihe von Normal-Färbungen dargestellt, nämlich:

Anzahl der Tropfen der Normallösung	Jodkalium	Jod
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000864	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

Beim Zusammenhalt dieser so bereiteten Normal-Färbungen kann man in ausgezeichneter Weise die Farbennüancen unterscheiden und wird in der Anordnung der Farben gewiss keinen Fehler begehen. Natürlich sind zum weiteren Gebrauch dieser Lösungen noch mehrere Bemerkungen nicht zu übersehen. So füllte ich die ausgewaschenen Normallösungen des sicheren Vergleiches wegen in kleine Glasröhren von reinem weissen Glase von gleicher Stärke, die eine Länge von 15 Cm. bei 8 Mm. innerem Durchmesser hatten. Diese Röhren wurden später zugeschmolzen, so dass sich in denselben der gefärbte Schwefelkohlenstoff unter einer kleinen Schicht von Wasser befindet. In solchen Röhren halten sich die Farben des Schwefelkohlenstoffs sehr lange ohne merkliche Veränderungen, nur muss man Sorge getragen haben, dass die Röhren sehr sorgfältig gereinigt waren, zumal nicht organische Substanzen enthalten, durch deren Gegenwart in kurzer Zeit Schwächungen der Färbun-

gen hervorgerufen werden. Ferner muss man diese gefüllten Röhren vor grellem Licht und noch mehr vor den directen Sonnenstrahlen schützen, da diese Veränderungen der Färbungen hervorrufen. Hieraus folgt: dass es am besten, richtigsten ist, wenn man diese Röhren an einem dunklen kühlen Orte aufbewahrt, wo man sicher vor Umänderungen der Färbungen sein kann.

Solche so hergestellte Normal-Färbungen von Schwefelkohlenstoff benutzte ich zur quantitativen Bestimmung von Jod in verschiedenen Mineralquellen des Kaukasus, vorzüglich aber in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, wobei ich den qualitativen Nachweis des Vorkommens von Jod immer gleich mit der quantitativen Bestimmung verband und erreichte dieses durch eine einfache Vergleichung einer erhaltenen Färbung von 5 C.C. Schwefelkohlenstoff oder eines Vielfachen desselben mit den Normallösungen. Um diesen Vergleich sicher ausführen zu können, muss man auch bei jedem einzelnen Versuch den gefärbten Schwefelkohlenstoff in eine Glasröhre von oben angegebenen Dimensionen hineinfüllen; natürlich ist hier ein Zuschmelzen der Röhre nicht erforderlich.

In welcher Weise man die Stellung der durch den Versuch erhaltenen Färbung des Schwefelkohlenstoffs in der Reihe der Normal-Scala feststellt und somit den Jodgehalt bestimmt, das hängt von den einzelnen Persönlichkeiten ab. Es lassen sich hierfür keine bestimmten Regeln festsetzen, nur kann ich anführen, dass ich den Vergleich auf einer weissen Unterlage von Papier bei auffallendem Lichte ausführte.

Unter Anwendung dieser Methode sind 2 Reihen von Jodbestimmungen im Harn ausgeführt worden, in welchen wir den besten Beleg für die Anwendbarkeit dieser Methode finden. Zuerst müssen wir aber über die Ausführung des Versuchs bei Untersuchungen von Harn einige erklärende Worte geben.

Wie angeführt, beruht die in Vorschlag gebrachte Methode auf der Erscheinung, dass aus einem jeden Jodmetall, das im Harn aufgelöst ist, durch Untersalpetersäure das Jod ausgeschieden und von hinzugesetztem Schwefelkohlenstoff

durch Umschütteln aus dem Harne vollständig abgeschieden wird. Bei Ausführung dieses Versuchs ist besonders auf zwei Umstände aufmerksam zu machen, nämlich:

1) Beim Zusatz der Untersalpetersäure zum zu prüfenden Harn darf keine Gasentwicklung, kein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure stattfinden.

2) Nach dem Zusatz der Säure und nach dem Umschütteln muss sich der Schwefelkohlenstoff als eine klare zusammenhängende Flüssigkeit abscheiden.

Starke Gasentwicklungen können bei diesen Bestimmungen vorzüglich durch einen grösseren Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit an kohlensauren Salzen veranlasst werden, die deswegen vorher entfernt werden müssen. In dieser Absicht setzt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, wodurch kohlensaurer Kalk oder Baryt niedergeschlagen werden. Nach dem Erkalten hat man dann die Flüssigkeit zu filtriren und die Bestimmung des Jods vorzunehmen. Noch einfacher als dieser Weg zur Entfernung der Kohlensäure ist, wenn man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen einer concentrirten Salmiaklösung versetzt und darauf die Lösung so lange kocht, bis aller Geruch nach Ammoniak entwichen ist. Dieser zweiten Art gebe ich den Vorzug und habe sie fast auch immer benutzt.

In Bezug des zweiten Punktes ist zu erwähnen, dass es sich nur zu leicht bei Lösungen organischer Substanzen ereignet, dass sich der Schwefelkohlenstoff nach dem Umschütteln nicht als eine zusammenhängende Masse am Boden des Fläschchens ansammelt, sondern in einer unzähligen Masse kleiner, nicht zusammenhängender Tropfen, von welchen viele selbst auf der Oberfläche der Lösung schwimmen. Ist diese Erscheinung eingetreten, so kann man das Fläschchen mit dem Inhalte, so lange man will, stehen lassen, eine Wiedervereinigung der einzelnen Tropfen findet nicht statt, selbst auch dann nicht, wenn man den Inhalt des Fläschchens mit einer grösseren Quantität Wasser versetzt, umschüttelt und der Ruhe überlässt.

Ist zum Versuch 1 C.C. Harn hinreichend, so tritt nur in sehr seltenen Fällen diese Erscheinung ein, doch wenn man 10 C.C., oder noch mehr Harn anwenden muss, fast regelmässig; sie kann aber mit Leichtigkeit umgangen werden, wie wir aus dem Folgenden, wo die Ausführung des Versuchs beschrieben werden soll, kennen lernen.

In ein birnförmiges Fläschchen von 50 C.C. Inhalt mit gut schliessendem Glasstöpsel giesst man 20 C.C. Wasser, darauf 1 C.C. des zu untersuchenden Harns und nun 5 C.C. Schwefelkohlenstoff. Der Inhalt wird leicht umgeschüttelt und darauf aus einer kleinen Pipette einige Tropfen rauchender Salpetersäure in das Fläschchen gegossen, das gleich darauf geschlossen wird. Schüttelt man nun das Fläschchen, wobei man mit einem Finger den Glasstöpsel festdrücken muss, damit er nicht durch die Erwärmung und Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs herausgeschleudert wird, und überlässt es dann der Ruhe, so sammelt sich der Schwefelkohlenstoff rasch am Boden an. Man lüftet vorsichtig den Stöpsel, füllt das Fläschchen voll mit Wasser — je kälter das Wasser ist, desto besser, wie es überhaupt gut ist, diese Bestimmungen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen — schüttelt es um, lässt es absetzen und zieht mit einem kleinen Heber das Wasser ab. So wäscht man den Schwefelkohlenstoff 2 oder 3 Mal mit Wasser aus, und der Versuch ist dann so weit gediehen, dass man des Vergleichs wegen den gefärbten Schwefelkohlenstoff in die vorbereitete kleine Glasröhre übergiessen kann.

Muss man aber zum Versuch eine grössere Quantität Harn verwenden, wie z. B. 10 oder 100 C.C., so muss man zuerst die abgemessene Quantität des Harns entweder in einem kleinen Glaskolben, oder in einer Schale im Wasserbade unter Zusatz von Aetzkali fast bis zum Trocknen abdampfen, dann zum Rückstand, der eine dunkelbraune Farbe hat, eine concentrirte Salmiaklösung hinzufügen und nun wieder so lange abdampfen, bis die Flüssigkeit neutral reagirt und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieses erfolgt, so giesst man die erkaltete Flüssigkeit ins Fläsch-

chen und führt, wie oben angegeben, die Abscheidung und Bestimmung des Jods aus.

Sollte es sich aber ereignen, dass nach diesen so eben auseinandergesetzten Operationen sich doch der Schwefelkohlenstoff nicht als zusammenhängende Masse abscheidet, was mir bei vielfältigen Versuchen mit Harn nie vorgekommen ist, so hat man nur nöthig, das bestimmte Volum Harn nach Zusatz einer Kalilösung im Wasserbade zur Trockne abzudampfen, zu verkohlen, den Rückstand mit Wasser auszulaugen und die klare Lösung nach einem Kochen unter Zusatz von Salmiak, um die Lösung neutral zu machen, wie angegeben, zu prüfen.

Jetzt können wir zu den Versuchen übergehen.

Erste Versuchsreihe.

Am 24. Januar um 11 Uhr Morgens nahm A, ein Mann von gesunder körperlicher Constitution, der ein sehr regelmässiges Leben führt, 0,7 Grm. = 11,27 Gran Jodkalium, die in 25 C.C. Wasser gelöst waren, ein; von nun an wurde der Harn gesammelt, gewogen und auf seinen Jodgehalt untersucht. Der Harn hatte immer eine rein weingelbe Farbe und eine saure Reaction. In folgender Tabelle sind die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Zeit, wann der Harn gelassen war	Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Versuche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
			Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
				In Grm.	In Granen
24. Jan. 4h N.	509	1	0,00028	0,1425	2,2938
— „ 10 N.	257	1	0,00028	0,0720	1,1589
25. „ 6 M.	537	1	0,00014	0,0752	1,2104
— „ 12 V.	431	2	0,00014	0,0302	0,4861
— „ 2½ N.	194	10	0,00028	0,0054	0,0869
— „ 7 N.	350	10	0,00028	0,0098	0,1577
— „ 10 N.	294	10	0,00014	0,0041	0,0659
26. „ 7 V.	574	10	0,00014	0,0080	0,1288
— „ 11 V.	397	10	0,00014	0,0056	0,0901
— „ 2 N.	390	20	0,00007	0,0014	0,0225
— „ 10 N.	567	20	0,000048	0,0013	0,0209
27. „ 7 V.	617	20	0,000024	0,0007	0,0113
In 92 Stunden .	5117	—	—	0,3562	5,7333

Zweite Versuchsreihe.

Am 6. Juni 2 Uhr Nachmittags nahm dieselbe Person A 0,5 Grm. = 8,048 Gran Jodkalium in 25 C.C. Wasser gelöst ein und darauf am 7. Juni um 2 Uhr Nachmittags wieder ebensoviel. Somit hatte A im Ganzen 1 Grm. = 16,096 Gran Jodkalium eingenommen, und durch den Harn wurden bis zum 11. Juni folgende Quantitäten von Jodkalium wieder ausgeschieden.

Zeit, wann der Harn gelassen war			Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Versuche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
					Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
						In Grm.	In Granen
6.	Juni	5h N.	185	1	0,000672	0,1243	2,0006
—	„	9 N.	457	1	0,000192	0,0877	1,4116
7.	„	6 V.	560	1	0,000144	0,0806	1,2973
—	„	10 V.	195	10	0,000576	0,0112	0,1803
—	„	2 N.	140	10	0,000576	0,0081	0,1304
—	„	6 N.	200	1	0,000672	0,1344	2,1631
—	„	9 N.	262	1	0,000576	0,1509	2,4288
8.	„	6 V.	670	1	0,000192	0,0128	0,2060
—	„	7 N.	630	10	0,000384	0,0242	0,3896
9.	„	6 V.	420	10	0,000288	0,0121	0,1948
—	„	2 N.	397	10	0,000096	0,0038	0,0608
—	„	10 N.	275	20	0,000096	0,0013	0,0209
10	„	9 V.	440	20	0,000048	0,0011	0,0176
—	„	3 N.	210	20	0,000024	0,0003	0,0048
—	„	6 N.	310	100	Spur	Spur	Spur
In 97 Stunden .			5351	—	—	0,6528	10,5066

Bei dieser zweiten Reihe muss noch hervorgehoben werden, dass A in der Nacht vom 8. auf den 9. Juni plötzlich von einem Fieberanfall ergriffen wurde, und dass der erste Harn, den A am 9. Juni 6 Uhr Morgens liess, nicht wie die früheren und alle späteren Portionen eine saure Reaction zeigte, sondern durchaus neutral war. Dieser Harn ging überaus heiss ab, zeigte nach einigem Stehen eine starke Wolke und muss somit als ein kritischer Harn im Fieberanfall angesehen werden. Nach dieser Harnabsonderung fühlte sich A sogleich viel wohler.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch zu drei

verschiedenen Malen der Speichel auf den Gehalt an Jodkalium untersucht und zwar in folgender Weise.

Am 7. Juni 10 Uhr Vormittags spülte sich A den Mund in drei auf einander folgenden Operationen durch einfaches Gurgeln mit 100 C.C. Wasser. Diese Flüssigkeit wurde unter Zusatz einiger Tropfen Kali im Wasserbade eingedampft, der Rückstand verkohlt, mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung der Jodkaliumgehalt zu 0,000288 bestimmt.

Am 9. Juni 6 Uhr Vormittags wurde ebenso der Speichel geprüft und in demselben 0,000192 Jodkalium gefunden. Am 10. Juni 6 Uhr Nachmittags konnten im Speichel keine Spuren von Jod mehr nachgewiesen werden, während der Harn noch welche zeigte. Um sich weiterhin überhaupt von der Abwesenheit des Jods zu überzeugen, so wurde am 11. Juni noch einmal der Harn und Speichel untersucht, doch vergebens.

Noch muss hier angeführt werden, dass während der zweiten Reihe auch der Schweiss auf einen Gehalt an Jodkalium geprüft wurde, doch mit negativem Resultat. Diese Versuche wären aber zu wiederholen.

Die in beiden Versuchsreihen niedergelegten quantitativen Bestimmungen berechtigen uns zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen:

1) Von dem eingenommenen Quantum Jodkalium wird nur ein Theil resorbirt und später durch die Harnwege wieder ausgeschieden.

2) Von 100 Th. Jodkalium werden ungefähr nur 65 Th. resorbirt.

3) Die Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper ist in 92—97 Stunden beendigt.

4) In gleichen Zeiten werden gleiche Quantitäten von Jodkalium durch den Harn ausgeschieden, nämlich:

Versuch 1:

in 19 Stunden 1302 C.C. Harn mit 0,2897 Jodkalium.

Versuch 2:

in 16 Stunden 1202 C.C. Harn mit 0,2926 Jodkalium.

in 15 Stunden 1132 C.C. Harn mit 0,2981 Jodkalium.

Tiflis, 2. August 1868.

LXIX.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze.

Von

Franz Ullik,

Assistenten an der technischen Hochschule in Graz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1867.)

Als Material zu den Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen benutzt und aus diesem das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Die Zersetzung des Minerals wurde mittelst Salzsäure bewerkstelligt.

Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass sie, weil käufliche, rohe Salzsäure zu Verwendung kommt, am wenigsten kostspielig ist, in verhältnissmässig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt und gestattet, ziemlich grosse Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlensaurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den grössten Theil des Kalks wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem grossen Ueberschuss von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei grösstentheils herauskrystallisirte, von letzterem durch Abgiessen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Bleis mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine, verhältnissmässig sehr geringe Menge der letz-

teren Säure ausreicht. Dann wurde die Masse vollständig zur Trockne gebracht, die so gewonnene rohe Molybdänsäure mit roher Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss behandelt, die Lösung von dem geringen, grösstentheils aus Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Rückstand abfiltrirt. Diese Lösung ist gewöhnlich noch etwas blau gefärbt. Versetzt man sie mit sehr wenig Schwefelammonium und lässt sie einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. Dampft man sie nun bis zur Krystallisation ein, so resultirt beim Erkalten das gewöhnliche Ammonsalz, welches durch ein- höchstens zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und fast vollständig frei von Phosphorsäure erhalten wird. Aus der Mutterlauge lässt sich durch abermaliges Abdampfen und Umkrystallisiren noch eine ansehnliche Menge reinen Salzes gewinnen. Es ist nicht immer nöthig, die Lösung des Salzes vollständig zu entfärben, da eine geringe blaue Färbung beim Abdampfen von selbst verschwindet und auf die Reinheit des Salzes keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Dass das Salz so schnell fast vollständig phosphorsäurefrei erhalten werden kann, mag seinen Grund darin haben, dass in der Gangart des Erzes als Begleiterin des kohlensauren Kalks, kohlensaure Magnesia vorkommt, wodurch Magnesia in die Lösung der Molybdänsäure gelangt, und bei Behandlung der rohen Säure mit Ammoniakflüssigkeit, phosphorsaure Ammonmagnesia gebildet wird, die im Rückstande bleibt. Dass Magnesia in der Lösung des rohen molybdänsauren Ammons enthalten war, zeigte sich bei der Verarbeitung der letzten Mutterlaugen, indem bei dem Auskrystallisiren der letzten Antheile des Ammonsalzes, eine geringe Menge von Krystallen auftrat, die in Form und Eigenschaften sich auffallend von den Krystallen jenes Salzes unterschieden. Sie zeigten sich zusammengesetzt aus Magnesia, Ammon, Molybdänsäure und Schwefelsäure.

Die reine Säure wurde aus dem Ammonsalz dadurch erhalten, dass das zerriebene Salz, in Portionen von 8 bis 10 Grm. in flachen Porcellanschalen zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, mehrere Stunden lang, unter häufigem Umrühren erhitzt wurde, bei einer Temperatur, welche Rothglüh-

hitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel graugrün gefärbt. Blendend weiss ist die reine Säure nicht, sondern zeigt, auch bei der sorgfältigsten Bereitung, immer einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es lassen sich für die bisher von anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen:

$$MO,MoO_3 + nHO \text{ *)}$$
$$MO,2MoO_3$$
$$3MO,7MoO_3 + nHO$$
$$MO,3MoO_3 + nHO$$
$$MO,4MoO_3 + nHO$$
$$MO,8MoO_3 + nHO.$$

Ich bemerke, dass ich mich hiebei, wie in der Folge bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen Verbindungen, der Aequivalentenformeln **) bediene.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,MoO_3 + nHO$.

Das Ammonsalz, NH_4O,MoO_3, wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterlässt dann beim Auflösen in Wasser ein säurereicheres Salz als schwer lösliches weisses Pulver.

Das Kalisalz, KO,MoO_3. Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen vor dreifachsaurem Salz in eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist, und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlensaures Kali zu gleichen Aequivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heissem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiede-

*) M = Metall.
**) Mo = 46, O = 8.

nen sauren Salz trennte, und über Schwefelsäure verdunsten liess. Dieses saure Salz habe ich nicht näher untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind gewöhnlich mikroskopisch klein; mitunter erhielt ich grössere, mit freiem Auge deutlich erkennbare. Sie wurden durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Ich kann die Angaben von Svanberg und Struve *) über die Eigenschaften des Salzes bestätigen. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich, schmilzt erst bei sehr starker Rothglühhitze, und das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer kaum merkbar krystallinischen Masse, die nach dem vollständigen Erkalten in ein feines weisses Pulver zerfällt. Es ist dies dieselbe Erscheinung, wie sie das geschmolzene zweifachchromsaure Kali zeigt, und welche Mitscherlich durch die nach verschiedenen Richtungen hin ungleiche Zusammenziehung der Krystalle erklärt.

Svanberg und Struve nahmen $^1/_2$ Aeq. Wasser in dem Salze an. Es dürfte jedoch entschieden als wasserfrei anzunehmen sein, da ich eine so geringe Menge Wasser darin fand, dass dasselbe jedenfalls als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten ist.

Die höchste darin gefundene Menge entspricht blos $^1/_4$ Aeq.

Die Kalibestimmung **) gab im Mittel 40,096 p.C.

Die Formel KO,MoO_3 verlangt 40,222 p.C. Kali.

---

*) Dies. Journ. **44**, 265.

**) Bezüglich der Analyse der molybdänsauren Salze und der Bestimmung der Molybdänsäure will ich bemerken, dass, wie bekannt, die Bestimmungsmethoden dieser Säure unzuverlässig sind. Ich habe vergebens gesucht, eine genaue Methode aufzufinden; deshalb zog ich es vor, in den Salzen bloss alle anderen Bestandtheile, ausser der Molybdänsäure, mit grösster Sorgfalt zu bestimmen. Was speciell die Alkalisalze anbelangt, so wurde bei denselben die Abscheidung der Molybdänsäure in folgender Weise vorgenommen: Das Salz wurde, nachdem durch mässiges Glühen der Wassergehalt bestimmt war, mit Hülfe von Ammoniakflüssigkeit gelöst, was selbst bei den säurereichen Salzen ziemlich leicht geschieht, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt, dann Schwefelammonium bis zum Vorwalten

Delafontaine *) giebt an, das Kalisalz, $KO,MoO_3 + 5HO$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $NaO,MoO_3 + 2HO$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

---

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dies. Journ. 95, 138.

schiefe rhombische Tafeln erkennbar waren und ausgezeichneten Perlmutterglanz besassen. Es gleicht im Aeusseren ganz dem analog zusammengesetzten Wolframsäuresalz, $NaO,WoO_3 + 2HO$, und dürfte jedenfalls damit isomorph sein. Das letztere Salz zeigt dieselben rhombischen Tafeln als Krystallform und denselben ausgezeichneten Perlmutterglanz; nur scheint es leichter in grösseren Krystallen erhalten werden zu können, als das Molybdänsäuresalz.

Dieses entsteht nicht blos beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Molybdänsäure und kohlensaurem Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. w. oder Auflösen der Säure in der Lösung einer entsprechenden Menge kohlensauren Natrons, sondern bildet sich aus jedem säurereicheren Salze, wenn man eine Lösung des letzteren mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung versetzt. Auch tritt es auf bei der, betreffenden Orts angeführten Bildung des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, aus säurereichen Salzen, wobei es nach jener Verbindung aus der Mutterlauge anschiesst.

Ein auf diese Weise gewonnenes Salz gab 14,81 p.C. Wasser und 25,81 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,MoO_3 + 2HO$ verlangt 15,12 p.C. Wasser und 26,05 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es sämmtliches Wasser.

Das Magnesiasalz, $MgO,MoO_3 + 7HO$. Durch Kochen von *Magnesia alba* mit Molybdänsäure und Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung, erhielt Struve *) ein Salz mit 5 Aeq. Wasser. Durch gleiche Behandlung der Molybdänsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lösung, erhielt ich ein Magnesiasalz, welches ganz analog der schwefelsauren Magnesia zusammengesetzt ist. Es krystallisirt in schönen, glasglänzenden, dünnen zu Drusen vereinigten Prismen, die sehr viel Aehnlichkeit haben mit dem kleinkrystallisirten Bittersalz. Es verwittert an der Luft ungemein leicht und lässt sich in verschlossenen Gefässen auch nicht lange Zeit unverändert aufbewahren; es beginnt darin nämlich bald feucht zu werden, und die Krystalle sinken zu einer unan-

*) Dies. Journ. **61**, 453.

sehnlichen Masse zusammen. In kaltem und heissem Wasser ist es leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wärme in Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in allen anderen Magnesiasalzen der Molybdänsäure bestimmt durch directe Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Ammonmagnesia.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
MgO	13,072	13,31
MoO_3	45,751	—
7HO	41,177	40,719

Ich hegte die Vermuthung, dass sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, nämlich mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, dass die molybdänsaure Magnesia wirklich solche Doppelsalze liefern kann, welche deshalb interessant sind, weil sie auf Analogien zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure, noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,2MoO_3$.

Das Natronsalz, $NaO,2MoO_3$. Svanberg und Struve*) erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Molybdänsäure in dem Aequivalentenverhältniss 1 : 2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht weiter, sondern lösten sie in heissem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach saures Salz, das nach ihren Angaben 1 Aeq. Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, das sie wasserfreies zweifach molybdänsaures Natron sind.

*) Dies. Journ. 44, 277.

Ich erhielt daraus im Mittel 18,242 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,2MO_3$ verlangt 18,128 p.C. Natron.

Ich habe jedoch dieses Salz noch auf anderem Wege erhalten, welcher ein interessantes Verhalten der Molybdänsäure erkennen lässt. Diese verhält sich gegen schmelzendes salpetersaures Natron ähnlich, wie das Schwefelsäurehydrat gegen dasselbe Salz, insofern sie nämlich durch Austreiben der Hälfte der Salpetersäure zweifachsaures Salz bildet. Trägt man in schmelzendes salpetersaures Natron, welches nicht stärker erhitzt wird als eben zum Schmelzen ausreicht, Molybdänsäure ein (auf 1 Aeq. salpetersaures Natron 1 Aeq. Molybdänsäure), so wird nicht alle Salpetersäure ausgetrieben, sondern blos die Hälfte. Beim Erkalten bemerkt man in der erstarrenden Masse die Bildung kleiner nadelförmiger Krystalle, die nach dem Behandeln mit Wasser und Wegwaschen des unzersetzten Salpeters zurückbleiben. Diese Krystalle sind das zweifachsaure Salz, stellen kleine seidenglänzende Nadeln dar, sind wasserfrei, und lösen sich in kaltem sowohl als heissem Wasser nur schwierig und erst bei lang anhaltender Digestion auf. Bei schwacher Rothglühhitze schmelzen sie zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Dieses Salz gab 18,002 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,2MoO_3$ verlangt 18,128 p.C. Natron.

Ganz gleich, wie gegen salpetersaures Natron, verhält sich die Molybdänsäure gegen salpetersaures Kali. Es bleibt ebenfalls die Hälfte des Salpeters unzerlegt, und nadelförmige Krystalle treten auf, die ohne Zweifel das Salz $KO,2MoO_3$ sind. Ich kann leider keine analytischen Daten darüber liefern, da es mir bisher nicht möglich war, das Salz rein zu erhalten, und zwar aus dem Grunde, weil es bei der zur Entfernung des unzersetzten Salpeters nothwendigen Behandlung mit Wasser so rasch unter Bildung von dreifachsaurem Salz zersetzt wird, dass eine Reindarstellung nicht gelingt.

Salze nach der allgemeinen Formel: $3MO,7MoO_3 + nHO$.

Hierher gehören mehrere, schon lange bekannte Salze, denen aber bisher eine ganz andere Zusammensetzung zuge-

schrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen, haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, dass die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz*) in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dass die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svanberg und Struve und Zenker dargestellte Alkalisalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung obiger Formel am nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine**) gezeigt, dass die Resultate der Analysen jener Salze am besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit grösster Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich, neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das Ammonsalz, $3NH_4O,7MoO_3 + 4HO$. Es ist dies das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel:

$$2NH_4O,5MoO_3 + 3HO.$$

Ich muss bemerken, dass ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte.

Die Analyse dieses Salzes gab in p.C.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81,380	81,113	81,258	81,439	81,331	81,304

	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
Ammon	12,754	12,585	12,720	12,609	12,667

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 53 u. 59.

**) Dies. Journ. 95, 136.

Damit stimmt die Formel überein:

	Ber.	Gef.
$3NH_4O$	12,913	12,667
$7MoO_3$	81,126	81,304
4HO	5,961	—

Zur Bestimmung der Molybdänsäure in I, IV und V wurde das gepulverte Salz im Platintiegel mässig geglüht, so, dass eben der Boden des Tiegels zum schwachen Glühen kam. Obschon die Molybdänsäure bei Rothglühhitze flüchtig ist, hat man doch, beim Einhalten jener Temperatur nicht im mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürchten. Ich habe mich davon überzeugt durch wiederholte Versuche mit gewogenen Mengen reiner Molybdänsäure, die ich, sogar stundenlang in obiger Weise erhitzte, ohne den geringsten Gewichtsverlust wahrzunehmen. In II und III bestimmte ich die Säure durch Glühen des Salzes mit einer überschüssigen gewogenen Menge vollkommen reinen und unmittelbar vor dem Versuch nochmals schwach geglühten Bleioxyds. Der Glührückstand, weniger dem angewandten Bleioxyd, gab dann die Menge der Säure. Die analytischen Resultate, welche fast alle Chemiker, die das gewöhnliche Ammonsalz untersuchten, angeben, stimmen so ziemlich mit einander überein; nur eine Angabe macht davon eine Ausnahme. Dr. Maly *) nämlich hat ein unter ganz gleichen Umständen dargestelltes Salz analysirt nnd von den bisherigen ganz auffallend verschiedene Resultate erhalten, nach welchen er für dasselbe die Formel $NH_4O,4MoO_3 + 2HO$ aufstellte. Da ich im Verlaufe meiner Untersuchungen auf kein derartiges Salz stiess, und durch oft wiederholtes Auflösen von Molybdänsäure in Aetzammoniak und Krystallisirenlassen stets ein Salz von constanter obiger Zusammensetzung erhielt, fühlte ich mich veranlasst, jenes angebliche vierfachsaure Salz einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es war mir dies möglich, da in der Präparatensammlung des Laboratoriums des Herrn Prof. Gottlieb jenes von Dr. Maly bereitete Salz vorhanden ist. Ich fand zunächst, dass es, im Platinschälchen längere Zeit stark geglüht, sich nicht wie ein reines

*) Dies. Journ. 78, 326.

Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern, selbst nach dem stärksten andauernden Glühen, einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterliess. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser, noch Natron, und zwar letzteres zu 6,042 p.C.

Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war.

Das Natronsalz, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, wurde zuerst von Zenker *) dargestellt, durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel:

$$4NaO,9MoO_3 + 28HO$$

auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, dass die procentische Zusammensetzung des Salzes am besten der Formel $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am meisten nähern. Delafontaine giebt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes, zwar grosse, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt dies Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von 2 Zoll. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Aeq. des Salzes $NaO,3MoO_3 + 7HO$ mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron in wässriger Lösung.

Die Analyse desselben gab:

	Ber.	Gef.
$3NaO$	11,908	11,667
$7MoO_3$	62,740	—
$22HO$	25,352	25,098

*) Dies. Journ. 58, 486.

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	III.	IV.	Mittel
Natron	15,679	15,574	15,626

Die Formel $3NaO,7MoO_3$ verlangt 15,952 p.C. Natron.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, wobei es 8,96 p.C. = 8 Aeq. Wasser verliert.

Bei 100⁰ getrocknet verliert es 24 p.C. Wasser, was 21 Aeq. entspricht.

Das letzte Aequivalent geht zwischen 120 und 130⁰ fort.

Das Salz enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Aeq. in wässriger Lösung mit 1, 2, 3 Aeq. kohlensaurem Natron, so wird eine entsprechende Menge in einfach saures Salz verwandelt, während der andere Theil unverändert aus der Lösung krystallisirt. Nimmt man auf 1 Aeq. des Salzes 4 Aeq. kohlensaures Natron, so wird es vollständig in einfachsaures Salz übergeführt.

Das Kalisalz, $3KO,7MoO_3 + 4HO$, wurde zuerst von Svanberg und Struve dargestellt, welche dafür die Formel $4KO,9MoO_3 + 6HO$ aufstellten. Delafontaine wies auf den Isomorphismus dieses Salzes mit dem gewöhnlichen Ammonsalze hin und zeigte, dass die Zusammensetzung besser der obigen Formel, als der von Svanberg und Struve angenommenen entspricht.

Das Magnesiasalz, $3MgO,7MoO_3 + 20HO$. Diese Verbindung war bisher nicht bekannt. Ich erhielt sie durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$, welche mit der entsprechenden Menge Salpetersäure, nämlich auf 7 Aeq. des letzteren Salzes 4 Aeq. Salpetersäurehydrat, versetzt war. Es krystallisirt in kleinen, deutlichen Krystallen, welche dicktafelförmige schiefe Prismen sind, die sich gern um ein Centrum zu Drusen vereinigen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch leichter in heissem löslich, luftbeständig. Beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze verliert es alles Wasser, ohne dass Molybdänsäure sich verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich, wenn man es zuerst mit Aetzammoniak in der Wärme behandelt und dann Salzsäure hinzufügt, vollständig auf.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
3MgO	8,220	8,455
$7MoO_3$	67,123	—
20HO	24,657	24,593

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,3MoO_3 + nHO$.

Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von molybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, dass alle Glieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen abscheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äusseres Aussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumenkohlartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Grösse gebildet sind. Unter der Loupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Structur dieser Warzen, welche, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher äusserst feiner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen zeigen einen Seidenglanz.

Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse, flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden, nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die allgemeine Eigenschaft, dass sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heissem Wasser löslich sind.

Es giebt eine allgemeine Methode für die Darstellung der hierher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer, wenn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit Wasser und so viel Molybdänsäure kocht, dass von der letzteren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt, und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das geeignetste Verhältniss ist, auf 1 Aeq. Basis im kohlensauren Salz, ungefähr 4 Aeq. Molybdänsäure. Diese Lösungen enthalten eigentlich anders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim freiwilligen Verdampfen erst die dreifachsauren Salze entstehen. Ich erwähne dies hier nur flüchtig, und werde das Nähere darüber bei den vierfachsauren Salzen anführen.

Die dreifachsauren Salze entstehen auch, wenn man zur Lösung der anderen säureärmeren molybdänsauren Salze

irgend eine Säure hinzusetzt, wenn letztere nicht in grosser Menge angewendet wird. In fast allen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass in den Lösungen der molybdänsauren Salze durch Zusatz einer Säure Niederschläge von Molybdänsäure entstehen, die sich im Ueberschuss der angewandten Säure wieder auflösen. Nach meinen Erfahrungen sind diese Niederschläge niemals Molybdänsäure, sondern immer säurereichere Salze, und zwar in vielen Fällen die der hier zu betrachtenden Gruppe.

Bisher waren von diesen Salzen das Natron-, Kali- und Ammonsalz bekannt; es gelang mir, die Reihe durch einige Glieder zu erweitern.

Das Natronsalz, $NaO,3MoO_3 + 7HO$. Svanberg und Struve*) stellten es zuerst dar, indem sie zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurer Natronlösung, Salzsäure tropfenweise hinzusetzten, so lange, als sich der jedesmal gebildete Niederschlag beim Umschütteln wieder auflöste. Es schied sich dann das Salz in Form eines voluminösen Niederschlags ab, der aus lauter äusserst feinen nadelförmigen Krystallen bestand. Dies ist nicht die einzige Entstehungsweise dieser Verbindung, und ich kann deren mehrere angeben. Am besten erhielt ich dieselbe durch Behandlung der Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte, und zwar so, dass ich beide Substanzen in dem Verhältniss von 1 Aeq. kohlensaurem Natron auf etwas mehr als 3 Aeq. Molybdänsäure anwendete. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und ein Theil der Molybdänsäure bleibt ungelöst. Nach dem Filtriren scheidet sich das Salz bei dem freiwilligen Verdampfen in der oben beschriebenen Form ab. Die Molybdänsäure muss sehr rein und eine solche sein, bei deren Darstellung keine starke Hitze angewendet wurde. Das Salz entsteht ferner, wenn man Molybdänsäure in eine kochende Lösung entweder von kohlensaurem Natron oder des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ so lange einträgt, als sie sich noch löst, filtrirt und freiwillig verdampfen lässt. Auch erhält man dieselbe Verbindung,

---

*) Dies. Journ. 44, 278.

wenn man zur Lösung des Salzes, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, Essigsäure in ziemlichem Ueberschuss zusetzt und die Lösung sich selbst überlässt. Endlich entsteht das dreifachsaure Salz auch aus dem achtfachsauren, wenn man zu dessen Lösung, auf 1 Aeq. desselben, 1 oder 2 Aeq. kohlensaures Natron zusetzt, beim freiwilligen Verdampfen.

Das durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellte Salz gab bei der Analyse:

	Ber.	Gef.
NaO	10,197	10,108
$3MoO_3$	69,080	—
7HO	20,723	20,389

Die Analyse des aus dem Salze, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, mittelst Essigsäure erhaltenen, gab:

	I.	II.	Mittel
Natron . .	10,288	10,322	10,305
Wasser . .	20,953	20,302	20,627

was mit obiger Formel übereinstimmt.

Bei 100° verlor es nahe 17,06 p.C. Wasser.

Bei 120° hält das Salz noch 1 Aeq. Wasser zurück.

Im Mittel verlor es bei 120° 17,425 p.C. Wasser, welches 6 Aeq. entspricht.

Dieses Natronsalz scheint, wie überhaupt alle Salze dieser Gruppe, zu den constantesten Verbindungen der Molybdänsäure mit Basen zu gehören.

Es zeichnet sich durch ein interessantes Verhalten aus. Schon die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich. Während es in kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich in heissem Wasser ungemein leicht und in grosser Menge auf. Annähernde Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°, führten zu nachstehenden Ergebnissen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Salz in solcher Menge mit Wasser bei der betreffenden Temperatur behandelt wurde, dass eine gesättigte Lösung entstand und noch ein grosser Theil des Salzes ungelöst blieb. Eine gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde abgedampft und durch Glühen des Rückstan-

des die Menge des darin enthaltenen wasserfreien Salzes bestimmt.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 3,878 Th. Salz auf 100 Th. Wasser.

Während bei 20° 100 Th. Wasser nur 3,878 Th. des Salzes lösen, lösen 100 Th. Wasser bei 100° ungefähr 137 Th., also beiläufig 35mal mehr als bei 20°.

Sehr merkwürdig ist folgendes Verhalten: Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich bei langsamem, freiwilligen Verdampfen das Salz in der beschriebenen krystallinischen Form mit 7 Aeq. Wasser ab, und es ist, wie gesagt, in kaltem Wasser schwer löslich. Lässt man dagegen ganz kleine Mengen freiwillig verdampfen, wobei die Verdunstung rascher geht, und zwar in der Weise, dass man einzelne Tropfen der concentrirten Lösung auf eine Glasplatte fallen lässt, so erstarrt nach einiger Zeit jeder Tropfen zu einer durchsichtigen, spröden, amorphen, gummiartigen Masse, die in kaltem Wasser vollständig und leicht löslich ist. Dies gelingt besonders gut in Räumen, deren Luft trocken ist und circulirt, wie z. B. in Localen, die mittelst Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingt der Versuch nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwa 30 bis 35° erwärmt. Dieses so erhaltene amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Salz, enthält Natron und Molybdänsäure in demselben Verhältniss wie das krystallisirte, besitzt jedoch einen geringeren Wassergehalt.

0,8600 Grm. desselben gaben 0,1166 Grm. Wasser = 13,558 p.C., welche Menge etwa 4 Aeq. entsprechen würde, die 13 p.C. fordern. Das krystallisirte Salz enthält aber über 20 p.C. Wasser.

Ganz gleich verhalten sich die übrigen Salze dieser Gruppe, wie ich bei einzelnen derselben zeigen werde.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liegt die Annahme am nächsten, dass diese Salze in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, und einer leicht löslichen amorphen

mit kleinerem Wassergehalt. Aehnliches kommt bei den vierfachsauren Salzen vor *).

*) Ich muss hier einer Verbindung erwähnen, welche aus dem dreifachsauren Natronsalz durch Einwirkung reducirender Substanzen erhalten werden kann. Um zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen Wasserstoffgas analog verhalte, wie das sogenannte saure wolframsaure Natron, behandelten Svanberg und Struve ersteres Salz mit Wasserstoff in der Glühhitze (dies. Journ. 44, 279) gelangten aber nicht zu einem der Wolframverbindung analogen Körper, sondern zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns. Ich versuchte den Weg einzuschlagen, den, nach Wöhler, Wright (dies. Journ. 54, 136) beim wolframsauren Salze befolgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte jedoch keinen Erfolg. Es ist mir aber gelungen mit Zink eine partielle Reduction zu bewirken, und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten, die in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der erwähnten Wolframverbindung zeigen. Man verfährt bei der Darstellung am besten folgendermassen: Dreifach molybdänsaures Natron wird in einem Porcellantiegel geschmolzen, und in die geschmolzene Masse, welche nicht höher erhitzt wird als eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen Stückchen eingetragen (auf 3 Th. des Salzes etwa 1 Th. Zink). Nachdem alles Zink eingetragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze Masse von der entstandenen Substanz, deren Bildung vom Zink ausgeht, erfüllt und fast ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten behandelt man abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in der Wärme, wodurch alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink entfernt wird und wäscht schliesslich mit Wasser. Es bleiben kleine, prächtige Krystalle, Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette Farbe und lebhaften Metallglanz besitzen und im Ansehen etwa sublimirtem Indigo ähnlich sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich durchscheinend und in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt. Von Kalilauge und Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, sehr leicht jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mässigem Erwärmen in ein weisses Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure Wolframoxydnatron sind auch diese Krystalle gute Leiter der Elektricität, indem sie sich in einer Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch verkupfern. Ich hielt den Körper nach diesem Verhalten anfangs für die der Wolframverbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte aber bei näherer Untersuchung zur Ueberzeugung, dass er keine Spur von Natron enthält, sondern eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff ist. Er besteht aus 1 Aeq. Molybdän und 2 Aeq. Sauerstoff, ist also derselbe Körper, den Svanberg und Struve durch Einwirkung des Wasserstoffs auf das dreifachsaure Natronsalz als braunes Pulver erhielten.

Die Ermittelung der Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten

Das Kalisalz, $KO,3MoO_3 + 3HO$, wurde von Svanberg und Struve zuerst dargestellt. Es entsteht häufig bei der Zersetzung anderer Kalisalze der Molybdänsäure, von denen die meisten eine grosse Neigung haben, unter Bildung jenes dreifachsauren Salzes zu zerfallen. Auf bequeme Weise erhält man es, wenn man Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali (auf 1 Aeq. kohlensaures Kali 2 Aeq. Molybdänsäure) zusammenschmilzt, und die erkaltete Masse wiederholt mit Wasser auskocht. Sie löst sich nach und nach auf, in der

---

dar, da die Krystalle, wie erwähnt, durch Salpetersäure zerstört wurden, welche sie in Molybdänsäure verwandelt. Die Krystalle wurden zerrieben und eine gewogene Menge wurde im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure erwärmt, der Ueberschuss letzterer Säure verdampft, bis zu beginnender Rothglühhitze erhitzt und die Gewichtszunahme bestimmt.

0,6918 Grm. gaben 0,7767 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,27 Th. Molybdänsäure.

0,8305 Grm. gaben 0,9337 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,42 Th. Molybdänsäure.

Die Formel MoO_2 verlangt auf 100 Th. MoO_2 112,9 Th. MoO_3.

Die etwas zu gering ausgefallene Gewichtszunahme mag davon herrühren, dass ich das Präparat nicht in absolut reinem Zustande erhielt, da mir kein vollkommen reines Zink zu Gebote stand. Ich konnte mit Hülfe der Loupe deutlich unter den Krystallen eine äusserst geringe Menge eines unkrystallinischen schwarzgrauen Pulvers wahrnehmen, welches weder durch den oben beschriebenen Reinigungsprocess, noch durch Abschlämmen wegzubringen war. Höchstwahrscheinlich dürfte dieser Körper Blei sein, weil das benutzte Zink mit einer geringen Menge jenes Metalls verunreinigt war.

Svanberg und Struve hielten diese Verbindung des Molybdäns für molybdänsaures Molybdänoxydul, zusammengesetzt nach der Formel MoO,MoO_3. Es steht jedoch der Annahme nichts entgegen, dass dieselbe das Oxyd MoO_2 sei. Die Existenz des Molybdänoxyduls = MoO ist in neuerer Zeit ziemlich problematisch geworden, während das Bestehen der Verbindung MoO_2 erwiesen ist. Das Verhalten gegen Kali, welches Svanberg und Struve angeben, dass nämlich bei Behandlung mit demselben molybdänsaures Kali gebildet wird, lässt wohl den Schluss zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhanden. Dieser Schluss hat aber keine grössere Berechtigung als der, dass die Molybdänsäure dabei durch Oxydation erst aus dem Oxyde MoO_2 entstanden ist. Es kann dies ja recht gut eine jener, für viele Fälle erwiesenen oxydirenden Wirkungen des Kalis sein, hervorgerufen durch das Streben dieser starken Base mit der Säure, deren Entstehung aus dem Oxyde möglich ist, ein Salz zu bilden.

Lösung beginnt aber sehr rasch die Zersetzung, und in kurzer Zeit hat sich so viel dreifach molybdänsaures Kali als voluminöser Niederschlag gebildet, dass die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht.

Das Salz ist in heissem Wasser weit weniger löslich, als das entsprechende Natronsalz, verhält sich auch in Bezug auf das Zurückhalten von Wasser bei höherer Temperatur anders, indem es schon bei 100° alles Wasser verliert.

0,9895 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0917 Grm., welche 9,267 p.C. entsprechen, 0,8156 Grm. gaben beim Glühen 0,0776 Wasser, entsprechend 9,514 p.C.

Nach der Berechnung aus der Formel enthält das Salz 9,503 p.C. Wasser.

Das Magnesiasalz, $MgO,3MoO_3 + 10HO$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$ mit einem Ueberschuss von Essigsäure und freiwilliges Verdunsten. Das erhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet. Bezüglich der Form und Löslichkeit dieses Salzes, so wie der folgenden dieser Reihe, gilt das früher über das allgemeine Verhalten der Salze dieser Gruppe Gesagte.

Die Zusammensetzung ist: $MgO,3MoO_3 + 10HO$.

	Ber.	Gef.
MgO	6,250	6,421
$3MoO_3$	65,625	—
10HO	28,125	27,735

Das Kalksalz, $CaO,3MoO_3 + 6HO$. Dieses Salz, so wie die nachfolgenden wurden nach der oben angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung dieser Verbindungen erhalten. Zur Bestimmung des Kalks kam ein ähnliches Verfahren zur Anwendung, wie bei der Aufschliessung der schwefelsauren alkalischen Erden, nämlich Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde durch starkes Glühen in Aetzkalk verwandelt und dieser gewogen.

In 100 Th. fand ich:

	I.	II.	Mittel
Kalk	9,399	9,737	9,568
Wasser	18,635	18,343	18,489

Dies entspricht der Formel: $CaO,3MoO_3 + 6HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	9,589	9,568
$3MoO_3$	71,918	—
6HO	18,493	18,489

Das Zinksalz, $ZnO,3MoO_3 + 10HO$. Das Zinkoxyd wurde von der Molybdänsäure durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, Behandeln mit heissem Wasser u. s. w., wobei es als Oxyd zurückbleibt, getrennt.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	11,920	11,861
$3MoO_3$	61,656	—
10HO	26,424	25,901

Das Kobaltsalz, $CoO,3MoO_3 + 10HO$. Die Farbe des Salzes ist rosenroth. Das Kobaltoxydul wurde in der Weise bestimmt, dass das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, der nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende Rückstand durch ziemlich starkes Glühen bis zu constantem Gewicht in die Verbindung Co_3O_4 übergeführt wurde.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
CoO	11,084	10,937
$3MoO_3$	62,242	—
10HO	26,674	26,242

Das Kupfersalz, $CuO,3MoO_3 + 9HO$. Das Kupferoxyd wurde bei I und II durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, wobei es als Rückstand bleibt, abgeschieden, bei III durch Kochen des Salzes mit Kalilauge im Ueberschuss. Letztere Methode lieferte ein günstigeres Resultat, während es bei der ersteren, wie ersichtlich, etwas zu gering ausfiel. Das Salz hat eine sehr helle blaue Farbe. Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
CuO	12,005	11,748
$3MoO_3$	63,502	—
9HO	24,493	24,605

Das amorphe Salz, auf die beim Natronsalz angegebene Weise erhalten, eine gummiartige, hellgrünblaugefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse darstellend, gab 18,82 p.C. Wasser.

Das wasserfreie Salz enthält 15,580 p.C. Kupferoxyd.

Die Formel $CuO,3MoO_3$ verlangt 15,899 p.C. Kupferoxyd.

Der Wassergehalt würde $6^1/_2$ Aeq. entsprechen.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,4MoO_3 + nHO$.

Bei den Salzen der vorhergehenden Reihe habe ich angegeben, dass sich dieselben nach einer allgemeinen Methode darstellen lassen, nämlich durch Kochen der kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit so viel Molybdänsäure, dass ein beträchtlicher Theil der letzteren noch ungelöst bleibt, filtriren und freiwilliges Verdampfen der Lösung. In den so erhaltenen Lösungen ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet habe, nicht ein dreifachsaures Salz enthalten, sondern ein solches, in welchem das Aequivalentverhältniss zwischen Basis und Säure 1 : 4 ist.

Durch Zersetzung der letzteren Salze entstehen erst die ersteren. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösungen tritt diese Zersetzung ein, indem sich das beständigere dreifachsaure Salz abscheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch verhindern durch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen der Lösungen, in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz, $NaO,3MoO_3 + 7HO$, angegeben habe, wenn man nämlich die concentrirte Lösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte fallen und freiwillig verdampfen lässt. Man erhält so diese Salze als amorphe, durchsichtige, spröde Massen, welche in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind. Man könnte allerdings zweifeln daran, ob Salze dieser Zusammensetzung wirklich bestehen und die Vermuthung hegen, dass diese amorphen Massen blosse Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure sind; allein mancherlei Thatsachen, die ich sogleich anführen werde, sprechen entschieden für die Existenz dieser Verbindungen.

Ich habe den Versuch der Darstellung eines solchen Salzes mit ein- und derselben Basis oft wiederholt und gefunden, dass stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird und jedesmal das Verhältniss zwischen Basis und Säure sich wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht blos ein Salz dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen

Basen die analogen Versuche gemacht, und auch hierbei gefunden, dass, wie die Analysen zeigen, stets dieselben relativen Mengen von Molybdänsäure aufgenommen werden und in Lösung gehen und zwar immer 1 Aeq. Basis auf 4 Aeq. Molybdänsäure. Wären nun diese Substanzen blos Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure, so wäre nicht einzusehen, warum bei den erwähnten Versuchen stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird und nicht einmal mehr, einmal weniger. Noch mehr spricht für die Existenz dieser Salze der Umstand, dass es mir gelungen ist, ein Natronsalz von dieser Zusammensetzung in krystallinischer Form zu erhalten. Ich habe von Salzen dieser Reihe das Natronsalz, Kalksalz und Zinksalz dargestellt und untersucht.

Das Natronsalz, $NaO,4MoO_3 + 5^1/_2HO$, wird erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ oder des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ oder von kohlensaurem Natron zum Kochen erhitzt und während des Siedens so lange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Nach dem Filtriren tropft man die Lösung auf eine Glasplatte und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Jeder Tropfen erstarrt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, die im kalten und heissen Wasser leicht löslich ist. An der Luft längere Zeit aufbewahrt, trübt sich das Salz bald und wird endlich ganz weiss und undurchsichtig in Folge der Zersetzung und Bildung des dreifachsauren Salzes. In verschlossenen Gefässen lässt es sich, so wie auch die übrigen Salze dieser Reihe unverändert aufbewahren. Es ist gewöhnlich nicht farblos, sondern wegen partieller Reduction der Säure, etwas grünlich oder bläulich gefärbt. Diese Reduction ist aber so unbedeutend, dass sie auf die Zusammensetzung des Salzes keinen merklichen Einfluss ausübt. Das Salz verliert beim Erhitzen das Wasser, wird emailartig, weiss, und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen erleidet es aber Zersetzung, indem sich Molybdänsäure zu verflüchtigen beginnt.

Die Analyse führte zu der Zusammensetzung

$$NaO,4MoO_3 + 5^1/_2HO.$$

	Ber.	Gef.
NaO	8,599	8,883
$4MoO_3$	77,671	—
$5^1/_2HO$	13,730	14,080

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das vierfachsaure Salz, wenn man grössere Mengen der Lösung freiwillig verdampfen lässt, unter Bildung des Salzes, $NaO,3MoO_3 + 7HO$. Dass das sich abscheidende Salz wirklich das dreifachsaure ist, beweisen folgende Resultate: Das erhaltene Zersetzungsproduct, welches im Aeusseren dem dreifachsauren Salz ganz gleicht, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann analysirt.

Es enthielt im Mittel 9,801 p.C. Natron und 20,454 p.C. Wasser.

Die Formel $NaO,3MoO_3 + 7HO$ verlangt 10,197 p.C. Natron und 20,723 p.C. Wasser.

Als ich einmal eine beträchtliche Menge der Lösung des vierfachsauren Natronsalzes der Zersetzung überliess, bemerkte ich, dass, nachdem die Ausscheidung des dreifachsauren Salzes ziemlich rasch erfolgte und eine grosse Menge davon sich gebildet hatte, ein kleiner Stillstand eintrat. Ich goss dann die Mutterlauge ab und fand, dass dieselbe in viel grösseren Mengen, als in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausgegossen werden konnte, ohne dass sie sich beim Festwerden trübte. Es resultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse, die noch unter der Rothglühhitze schmolz und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich ermittelte die Zusammensetzung dieser Substanz.

1,1731 Grm. gaben 0,2174 Grm. Wasser und 0,1775 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0773 Natron. Die wasserfreie Substanz enthielt somit 8,109 p.C. Natron, was genau der Zusammensetzung $NaO,5MoO_3$ entspricht, welche 8,136 p.C. Natron verlangt.

Aus diesem einzelnen Ergebniss lässt sich durchaus nicht, auch nur mit einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass ein solches Salz der Molybdänsäure wirklich existire. Svan-

berg und Struve*) geben zwar an, ein Kalisalz dieser Zusammensetzung erhalten zu haben; dessen Bildung hing jedoch auch nur vom Zufall ab. Ich habe bisher keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Wird die gesammte Menge der Mutterlauge, aus welcher ich jene eben erwähnte Substanz erhielt, ohne sie in kleinen Portionen auf eine Glasplatte zu vertheilen, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so scheint die Zersetzung weiter zu schreiten, indem sich wieder ein dem dreifachsauren Salz ähnlicher Körper abscheidet, neben welchem man, wenn bereits alles Wasser verdampft ist, nichts davon auffallend Verschiedenes bemerken kann. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösung des vierfachsauren Salzes ohne Unterbrechung ruhig bis ganz zur Trockne verdunsten lässt. Man bemerkt neben dem erhaltenen, dem dreifachsauren Salz im äusseren ähnlichen Producte nichts anderes, davon auffällig verschiedenes. Es ist hiermit schwer zu entscheiden, in welcher Weise die Zersetzung eigentlich vor sich geht. Das Zersetzungsproduct gab nur dann die richtige Zusammensetzung des dreifachsauren Salzes, wenn die Lösung des vierfachsauren Salzes nicht ganz bis zur Trockne verdampft und das Salz mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Das Einfachste wäre die Zersetzung des vierfachsauren Salzes in dreifachsaures und freie Molybdänsäure. Es müsste dann, nach dem vorhin Angeführten, wenn alles bis zur Trockne verdampft ist, die abgeschiedene Molybdänsäure so vertheilt dem dreifachsauren Salze anhängen, dass sie sich nicht deutlich bemerkbar macht, was wohl möglich wäre.

Das krystallisirbare Natronsalz, $NaO,4MoO_3 + 6HO$, erhielt ich einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfachsauren Salzes (siehe dieses) als ich zufällig eine etwas geringere Menge Salzsäure als zur Bildung des letzteren Salzes gerade nothwendig ist, genommen hatte. Nachdem aus der Flüssigkeit das achtfachsaure Salz auskrystallisirt war, schied sich das vierfachsaure Salz ab. Um vom Zufalle unabhängig zu sein, versuchte ich nun die Darstellung dieses Salzes durch

*) Dies. Journ. **44**, 275.

Versetzen der ziemlich concentrirten Lösung des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ mit der nöthigen Menge Salzsäure von bestimmtem Gehalt (auf $4(NaO,MoO_3 + 2HO),3HCl$), und erhielt es wirklich. Es krystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten, die ein Aggregat sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem Mikroskop bemerkt man lauter gleichartige Krystalle. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch sehr leicht. Es kann dieselbe deshalb auch ohne Schwierigkeit rein erhalten und von etwa beigemengtem Chlornatrium und achtfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet.

Aus der Analyse ergiebt sich die Formel:

$$NaO,4MoO_3 + 6HO.$$

	Ber.	Gef.
NaO	8,493	8,424
$4MoO_3$	76,713	—
6HO	14,794	14,965

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10,000	9,810	9,910	9,900

Die Formel $NaO,4MoO_3$ verlangt 9,967 p.C. Natron.

Das Kalksalz, $CaO,4MoO_3 + 9HO$. Es wurde nach der beschriebenen allgemeinen Methode durch Behandlung von kohlensaurem Kalk mit Molybdänsäure, dargestellt. Amorphe durchsichtige Masse von bläulicher Färbung, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zersetzt sich aber dabei bereits unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Der Analyse entspricht die Formel $CaO,4MoO_3 + 9HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	7,197	7,447
$4MoO_3$	71,981	—
9HO	20,822	20,257

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Kalk	9,559	9,145	9,443	9,382

Die Formel $CaO,4MoO_3$ verlangt 9,091 p.C. Kalk.

Das Zinksalz, $ZnO,4MoO_3 + 8HO$. Auf analoge Weise

wie das Kalksalz erhalten. Amorphe durchsichtige, in kaltem Wasser leicht lösliche, schwach blaugrün gefärbte Masse. Verhält sich in der Glühhitze wie das vorhergehende Salz.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	10,341	10,570
$4MoO_3$	71,320	—
8HO	18,339	18,123

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	12,880	13,290	12,575	12,915

Die Formel $ZnO,4MoO_3$ verlangt 12,664 p.C. Zinkoxyd.

Die Natronsalze dieser Reihe zeigen, dass auch die vierfachsauren Salze der Molybdänsäure, so wie die dreifachsauren, in zwei Modificationen, einer in kaltem Wasser leicht löslichen, amorphen, und einer in kaltem Wasser schwerlöslichen, krystallinischen, auftreten können. Aus den näheren Umständen bei der Bildung dieser Salze geht hervor, dass dieselben aus reinen Lösungen, wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht krystallisiren, wohl aber aus solchen Lösungen, welche fremde, krystallisirbare Salze, wie in dem erwähnten Falle Chlornatrium, enthalten.

Ich zweifle nicht daran, dass sich alle hierhergehörigen Salze krystallisirt erhalten lassen, wenn man die nach angegebener Methode dargestellten reinen, concentrirten Lösungen derselben mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Vor der letzten Gruppe der Molybdänsäuresalze, der säurereichsten, welche bisher darzustellen mir gelang, will ich einige Bemerkungen einschalten über die lösliche Molybdänsäure. Graham *) führt dieselbe unter seinen Colloïdsubstanzen an und erhielt sie durch Dialyse einer mit Salzsäure im Ueberschuss versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Noch bevor ich zur Kenntniss von Graham's Arbeit gelangt war, hatte ich die lösliche Molybdänsäure auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Zersetzung von Baryt-

*) Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 318 und dies. Journ. **94**, 355.

salzen mit Schwefelsäure. Das Verfahren, welches ich dabei einschlage, ist folgendes: Irgend eins der säurereicheren Alkalisalze (ich verwendete theils das gewöhnliche Ammonsalz, theils das vierfachsaure Natronsalz) wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit Chlorbaryum ausgefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit heissem Wasser durch Decantation vollständig ausgewaschen und schliesslich in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade getrocknet. Das gewonnene Barytsalz wird dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch die zur Sättigung des darin enthaltenen Baryts erforderliche Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut, sich etwas von dem Barytsalze zu reserviren für den Fall, dass man etwas zu viel Schwefelsäure angewendet hätte. Man setzt dann diesfalls vorsichtig von ersterem in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit Salzsäure versetzte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt, welcher Punkt nicht besonders schwierig zu erreichen ist. Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so dass etwas von dem Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht angezeigt, indem die freigewordene Molybdänsäure eine kleine Menge desselben auflöst.

Dieser Weg der Darstellung wird dadurch umständlich, dass man in dem auf oben erwähnte Weise erhaltenen Barytniederschlage den Barytgehalt bestimmen muss, um die zur Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure berechnen zu können; allein es gelang mir bisher nicht, ihn zu vereinfachen, da ich nur aus den, aus säurereicheren Alkalisalzen gefällten Barytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt, und da diese Niederschläge, wie ich mich überzeugte, keine constante Zusammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge verschiedener Salze zu sein. Ueberhaupt zeigen die Lösungen jener Alkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlorbaryumlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer kalten Lösung der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so erzeugt anfangs jeder Tropfen einen zähen, käsigen Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald tritt aber ein Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht

mehr verschwindet, und dann lässt sich durch weiteren Zusatz von Chlorbaryumlösung bis zum Vorwalten derselben fast alle Molybdänsäure ausfällen. Bedingung ist für das Gelingen der Darstellung der löslichen Molybdänsäure, dass die Fällung des Barytsalzes in der Siedhitze vorgenommen werde.

Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure lässt man den schwefelsauren Baryt sich absetzen und filtrirt. Die Lösung der reinen Säure darf weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, eine Trübung geben. Die Lösung ist fast völlig farblos, besitzt einen stark sauren, metallischen Geschmack, färbt sich beim Concentriren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure im festen Zustande als eine durchsichtige amorphe Masse, die durch eine Menge radial verlaufender Risse in viele Blätter zerfällt, welche sich leicht von den Wandungen der Schale loslösen. Die so erhaltene Säure ist stets gefärbt und zwar blaugrün oder blau, in dünnen Schichten hell, in dicken ziemlich dunkel, was von einer geringen partiellen Reduction, hervorgerufen durch Einwirkung des Lichtes bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie z. B. Staub, herrühren mag. Gegen das Licht, bei Gegenwart organischer Substanzen, ist die Lösung der Säure sehr empfindlich. Taucht man Streifen von Filtrirpapier in die concentrirte Lösung, und setzt erstere dann dem directen Sonnenlichte aus, so färben sie sich bald ziemlich intensiv blau. Die feste lösliche Molybdänsäure ist kurz nach ihrer Darstellung in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade lässt sich die Lösung der Säure nicht unverändert eindampfen; es beginnt bald eine reichliche, mit steigender Concentration rasch zunehmende Ausscheidung einer weissen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwerlösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.

Beim Erhitzen bei gesteigerter Temperatur verliert die feste Säure ziemlich langsam Wasser und bei verschiedenen

Temperaturen werden verschiedene, bestimmte Mengen desselben zurückgehalten. Erhitzt man die Säure bis zur beginnenden Rothglühhitze, so verliert sie alles Wasser, und stellt dann die gewöhnliche unlösliche, wasserfreie Säure dar. Bei noch stärkerer Hitze lässt sie sich so wie letztere, sublimiren.

An der löslichen Säure lassen sich Studien über die Hydrate der Molybdänsäure, von denen es jedenfalls mehrere giebt, machen. Ich bin eben mit den Untersuchungen darüber beschäftigt, deren Resultate ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,8MoO_3 + nHO$.

Diese Molybdänsäuresalze, deren Existenz man bisher nicht vermuthete, sind nicht schwierig zu erhalten. Die meisten lassen sich darstellen durch Zersetzung der Salze der vorhergehenden Gruppen mittelst stärkeren Säuren. Sie sind sämmtlich deutlich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar in schönen, ziemlich grossen Krystallen auf. Fast alle sind in Wasser leicht löslich, manche selbst in kaltem Wasser. Ihre Lösungen zeichnen sich durch das Verhalten gegen gelbes Blutlaugensalz aus, und lassen sich dadurch von allen anderen molybdänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Dieses Reagens erzeugt nämlich darin einen rothbraunen Niederschlag, während es in den Lösungen sämmtlicher anderer Salze der Molybdänsäure keine Fällung hervorbringt. Nebenbei will ich bemerken, dass sich auch die Salze der anderen Gruppen durch gelbes Blutlaugensalz von einander unterscheiden lassen. Die Lösungen der einfachsauren Salze werden durch dieses Reagens nicht verändert, die der dreifachsauren hellroth, die der vierfachsauren dunkelroth gefärbt. Bezüglich der Krystallform der achtfachsauren Salze will ich den auffallenden Umstand hervorheben, dass sie bei allen dieselbe zu sein scheint, dem mono- oder triklinometrischen Systeme angehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze dieser Reihe krystallisiren in schiefen, vierseitigen Prismen, geschlossen durch die basische Endfläche, und lassen keine weiteren Combinationsflächen erkennen. Es lässt sich bei der einfachen Beobachtung durch den Gesichtssinn kein an-

derer Unterschied bei den Krystallen der verschiedenen Salze wahrnehmen, als in der Grösse.

Ich fühle mich sehr zu der Vermuthung verleitet, dass eine krystallographische Untersuchung dieser Salze vielleicht nicht uninteressante Beiträge zur Lehre vom Isomorphismus liefern würde. Möglicherweise dürften sich nur geringe Winkelverschiedenheiten zeigen, und es ist vielleicht das so bedeutende Vorwalten des gleichen Bestandtheiles, nämlich der Molybdänsäure, von grossem Einfluss auf die Krystallform.

Das Natronsalz, $NaO,8MoO_3 + 17HO$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des einfachsauren Salzes mit der erforderlichen Menge einer titrirten Salzsäure und freiwilliges Verdampfen. Auf 8 Aeq. $NaO,MoO_3 + 2HO$ wurden 7 Aeq. HCl genommen. Die Salzsäure bringt anfangs einen Niederschlag hervor, der aber beim Umrühren sich wieder vollständig auflöst. Das erhaltene Salz lässt sich durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkrystallisiren. Es krystallisirt in schönen, ziemlich grossen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll lang werden, einen in Fettglanz geneigten Glasglanz besitzen, der besonders lebhaft ist, so lange sie sich noch in der Flüssigkeit befinden, worin sie sich, und so lange sie noch klein sind, auch vollkommen durchsichtig zeigen, überhaupt schöner aussehen, als wenn sie einmal herausgenommen und abgetrocknet sind. Lässt man die Krystalle an trockner Luft liegen, so verlieren sie Wasser, werden undurchsichtig, indem sich eine Menge von Rissen bildet, ohne aber zu Pulver zu zerfallen. Sie besitzen dann Fettglanz, sind leicht zerreiblich, fühlen sich fettig an, und zeigen im Aussehen grosse Aehnlichkeit mit geschmolzener Stearinsäure.

Das Salz ist in heissem sowohl, als kaltem Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen unverändert. Bei gesteigertem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Steigert

man die Temperatur aber nur ein klein wenig über jene, die eben zum Schmelzen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung, unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Das Salz entspricht der Formel: $NaO,8MoO_3 + 17HO$.

	Ber.	Gef.
NaO	4,166	4,206
$8MoO_3$	75,270	—
17HO	20,564	20,144

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	5,439	5,540	4,917	5,173	5,267

Die Formel $NaO,8MoO_3$ verlangt 5,245 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet, hält das Salz 3 Aeq. Wasser zurück, zwischen 160 und 180 geht alles Wasser fort.

1,3162 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0569 Grm. Wasser, entsprechend 4,323 p,C. Dies entspricht 3 Aeq., welche nach der Berechnung 4,369 p.C. Wasser fordern.

Das Kalisalz, $KO,8MoO_3 + 13HO$. Ich erhielt dasselbe durch Eintragen von dreifachsaurem Salz in eine Lösung der löslichen Molybdänsäure. Das dreifachsaure Salz löst sich in der Säure auf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so tritt ein Punkt ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags stattfindet. Erwärmt man, so löst sich fast alles wieder auf, und die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten das achtfachsaure Salz in kleinen stark glänzenden Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt zu werden, indem es sich beim Uebergiessen mit demselben in ein weisses schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Natronsalz.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$KO,8MoO_3 + 13HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	6,504	6,160
$8MoO_3$	77,339	—
13HO	16,157	16,295

Das Magnesiasalz, $MgO,8MoO_3 + 20HO$. In gleicher Weise durch Salzsäure aus dem Salze $MgO,MoO_3 + 7HO$ erhalten, wie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle

als letzteres, aber deutliche, glasglänzende. Es verliert beim Liegen an der Luft Wasser, ohne dass ein Verschwinden des Glanzes merkbar wäre, ist in kaltem Wasser leicht löslich. Bei beginnender Rothglühhitze schmilzt es, wird aber dabei schon zersetzt und Molybdänsäure verflüchtigt sich. Durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt lässt sich alles Wasser entfernen und so bestimmen. Der Rückstand löst sich nach vorhergehender Digestion mit Aetzammoniak in Salzsäure vollständig auf.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$MgO,8MoO_3 + 20HO.$$

	Ber.	Gef.
MgO	2,631	2,748
$8MoO_3$	73,685	—
20HO	23,684	23,830

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	3,720	3,638	3,467	3,608

Die Formel $MgO,8MoO_3$ verlangt 3,448 p.C. Magnesia.

Das Barytsalz, $BaO,8MoO_3 + 18HO$. Durch dieses Salz wurde ich zur Erkenntniss der Existenz dieser Reihe von Molybdänsäureverbindungen geführt. Als ich nämlich das Verhalten der löslichen Molybdänsäure gegen Basen studiren wollte und zunächst eine Lösung der ersteren mit kohlensaurem Baryt behandelte, bemerkte ich hierbei unter gewissen Umständen die Bildung eines krystallisirten Salzes, welches obige Zusammensetzung zeigte. Es wird am besten dargestellt, wenn man in die gelind erwärmte Lösung der löslichen Molybdänsäure kohlensauren Baryt so lange einträgt, als er sich darin noch auflöst. Es tritt bald ein Punkt ein, wobei der kohlensaure Baryt zwar noch unter Aufbrausen zersetzt wird, aber keine Auflösung mehr erfolgt, sondern ein unlösliches Salz sich abscheidet. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Stehenlassen derselben das Salz ziemlich rasch in deutlichen, glasglänzenden, schiefen Prismen. Es lässt sich nicht umkrystallisiren; kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein, heisses scheint es zu zersetzen, indem es einen kleinen Theil löst, während ein unlösliches Salz als krystallinisches, schweres Pulver zurückbleibt.

Man kann den achtfachsauren molybdänsauren Baryt auch noch auf andere Weise erhalten und zwar, wenn man die concentrirte Lösung des achtfachsauren Natronsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt und die Flüssigkeit sich selbst überlässt. Es entsteht ferner, wenn man zu einer Lösung der löslichen Molybdänsäure Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein weiterer Zusatz eine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum wird durch die Molybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich aus der Lösung nach und nach das Barytsalz in Krystallen ab. Auf diesem Wege kann man aber kein völlig reines Präparat erhalten, da dasselbe immer etwas Chlorbaryum enthält, von dem es, da es sich nicht umkrystallisiren lässt, nicht befreit werden kann.

Die Trennung des Baryts von der Molybdänsäure bei der Analyse geschah durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, und wurde derselbe als schwefelsaurer oder kohlensaurer Baryt gewogen.

Das Salz lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zur Rothglühhitze entwässern; bei beginnender Rothglühhitze fängt es an zu schmelzen, wird aber hierbei schon zersetzt, indem Molybdänsäure verdampft.

Die Analyse gab $BaO,8MoO_3 + 18HO$.

	Ber.	Gef.
BaO	9,581	9,426
$8MoO_3$	70,130	—
18HO	20,289	20,352

Das wasserfreie Salz enthält nach obigen Daten in Procenten:

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11,865	11,587	11,726

Die Formel $BaO,8MoO_3$ fordert 12,018 p.C. Baryt.

Das zur Analyse I verwendete Salz war durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit kohlensaurem Baryt, das zu II, III und IV benutzte durch Wechselzersetzung aus achtfachsaurem molydänsauren Natron mit Chlorbaryum erhalten.

0,6660 Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebe-

ner Weise erhalten wurde, gaben 0,1309 Grm. Wasser, entsprechend 19,64 p.C. und 0,1028 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0675 Grm. Baryt, entsprechend 10,14 p.C. Baryt.

Diese Resultate differiren etwas beträchtlich mit den oben angeführten, weil, wie bereits erwähnt, das nach dieser Methode dargestellte Salz mit ein wenig Chlorbaryum verunreinigt ist.

Das Kalksalz, $CaO,8MoO_3 + 18HO$, ist analog dem Barytsalz zusammengesetzt. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus der Lösung einer gewogenen Menge des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ wurde durch Wechselzersetzung mittelst Chlorcalcium das einfachsaure Kalksalz gefällt. Dieses, ein weisser, unlöslicher Niederschlag, wurde vollkommen ausgewaschen und mit der entsprechenden, nach der Menge des angewandten Natronsalzes berechneten Menge einer titrirten Salzsäure behandelt. Dabei löst es sich auf, und aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen das achtfachsaure Salz in sehr kleinen glasglänzenden Krystallen. Die Krystalle sind unter denen der beschriebenen Salze dieser Gruppe die kleinsten, unter der Loupe jedoch deutlich als schiefe Prismen erkennbar. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, leicht jedoch in heissem Wasser. Beim Erhitzen verhält es sich ganz so, wie das Barytsalz. Der Kalk wurde durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron als kohlensaurer Kalk abgeschieden und als Aetzkalk gewogen.

Zusammensetzung: $CaO,8MoO_3 + 18HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	3,733	3,553
$8MoO_3$	74,667	—
18HO	21,600	21,367

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Kali-Natrondoppelsalz, $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$. Ich gelangte zu diesem Salze bei den Versuchen, welche ich anstellte, um zu erfahren, ob die dreifachsauren Alkalisalze der Molybdänsäure durch Basen vertretbares Wasser enthalten. Dabei ergab sich Folgendes: Bringt man zu 1 Aeq. des Salzes $NaO,3MoO_3 + 7HO$, 1 Aeq. kohlensaures Natron, so wird

das Natron unter Entweichen der Kohlensäure aufgenommen, und aus der Lösung erhält man beim Verdunsten nicht etwa ein Salz, welches $2NaO$ auf $3MoO_3$ enthält, sondern die Verbindung $3NaO,7MoO_3 + 22HO$. Aus der Mutterlauge schiesst nach diesem Salz das einfachsaure $NaO,MoO_3 + 2HO$ an. Bringt man zu 1 Aeq. $NaO,3MoO_3 + 7HO$, 2 Aeq. kohlensaures Natron, so erhält man das Salz $NaO,MoO_3 + 2HO$. Wenn man das Salz $KO,3MoO_3 + HO$ mit Wasser anrührt und unter Erwärmen kohlensaures Natron einträgt bis zur Sättigung, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und man erhält eine klare Lösung, die beim Verdunsten ein schön krystallisirendes Salz liefert, welches die Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$ besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auch auffallender Weise, wenn man 1 Aeq. $NaO,3MoO_3 + 7HO$ mit 2 Aeq. kohlensaurem Kali zusammenbringt. Es bildet sich nicht ein Salz, in welchem auf $3MoO_3$, ein NaO und $2KO$ enthalten sind, sondern das Doppelsalz obiger Zusammensetzung, welches zuerst krystallisirt und dann das Salz KO,MoO_3, welches aus der Mutterlauge von jenem anschiesst.

Dieses Doppelsalz der Molybdänsäure ist jenes, auf das ich bereits beim Salz KO,Mo_3O hingedeutet habe. Es krystallisirt in schönen, wasserhellen, ziemlich grossen, hexagonalen Prismen mit der Endfläche, deren Combinationskanten gewöhnlich durch Flächen einer sechsseitigen Pyramide abgestumpft erscheinen; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche auf. Es ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich beim Behandeln mit kaltem Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft ist dieses Salz dasselbe, welches Delafontaine *) als neutrales molybdänsaures Kali von der Zusammensetzung $KO,MoO_3 + 5HO$ beschreibt. Es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit diesem ver-

*) Dies. Journ. 95, 138.

meintlichen Kalisalze überein. Wie ich bei dem einfachsauren Kalisalze angegeben habe, gelingt es nicht, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und reinem kohlensauren Kali ein anderes einfachsaures Salz zu erhalten, als das beschriebene kleinkrystallisirende, wasserfreie, welches erst bei hoher Temperatur schmilzt. Delafontaine hat bei seinem Salze blos das Wasser bestimmt; dass eine blosse Wasserbestimmung keinen Anhaltspunkt bietet für die Feststellung der Zusammensetzung eines Salzes, ist klar. Stützt man sich dabei auf die angewendeten äquivalenten Mengen von Basis und Säure, so ist dies keineswegs zuverlässig, besonders wenn man sich vorher nicht von der vollkommenen Reinheit der benutzten Präparate überzeugt hat. Und selbst dann, wenn letzteres der Fall, kann man nicht sicher gehen, besonders bei Körpern, wie die Molybdänsäure, deren Moleküle so leicht beweglich sind und die so mannichfaltige Verbindungen zu liefern im Stande sind. Es zeigt sich ja bei der Darstellung des einfachsauren Kalisalzes, dass man trotz den angewendeten gleichen Aequivalenten von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali, nicht blos das neutrale Salz erhält, sondern dass aus der Lösung der geschmolzenen Masse immer zuerst eine ziemliche Menge eines anderen säurereicheren Salzes herauskrystallisirt. Dass Delafontaine beim Schmelzen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali jenes Doppelsalz erhalten konnte, hat jedenfalls seinen Grund in der Unreinheit des angewendeten kohlensauren Kalis, welches eine beträchtliche Menge kohlensaures Natron enthalten haben mag. Ich erhielt auch wirklich dieselbe Verbindung, als ich Molybdänsäure mit einem Gemenge der beiden kohlensauren Salze zusammenschmolz, in Wasser löste und krystallisiren liess. Ich habe sie auch wiederholt dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Kalilauge, welche im hiesigen Laboratorium zu solchen Zwecken gebraucht wird, bei denen es auf eine Reinheit derselben nicht ankommt. Diese Kalilauge war aus käuflicher, gereinigter Potasche dargestellt und fast zwei Drittel des Alkaligehalts derselben bestand, wie ich mich überzeugte, aus Natron, so dass die

verwendete Potasche ziemlich stark mit Soda verfälscht gewesen sein muss. Es ist besonders bei der Darstellung molybdänsaurer Salze ungemein wichtig, bei der Wahl der Materialien sehr vorsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen, weil man sich sonst den gröbsten Täuschungen ausgesetzt sehen kann.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist:

$$KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	10,581	10,221
2NaO	13,929	13,999
$3MoO_3$	47,182	—
14HO	28,308	28,149

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kali . . .	14,945	14,664	14,471	14,438	14,379
Natron . .	19,544	19,313	19,767	19,319	19,486

Die Formel $KO,2NaO,3MoO_3$ verlangt 14,760 p.C. Kali und 19,429 p.C. Natron.

Doppelsalze, welche die einfachsaure molybdänsaure Magnesia mit den einfachsauren Alkalisalzen bildet.

Ich habe bereits früher auf die Analogie jenes Magnesiasalzes mit der schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bildung gewisser Doppelsalze, hingewiesen, und führe im Nachstehenden das Nähere darüber an.

Molybdänsaure Kali-Magnesia, $KO,MgO,2MoO_3 + 2HO$. Diese Verbindung entsteht einfach, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen der Salze $MgO,MoO_3 + 7HO$ und KO,MoO_3 vermischt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Doppelsalz heraus. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende, zu krustenförmigen Drusen sich vereinigende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich langsam, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mässigen Erhitzen das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen Masse von krystallinischem Gefüge erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung

mit Wasser schon in der Kälte, schneller in der Wärme, vollkommen auf.

Die Analyse führte zu der Formel

$$KO,MgO,2MoO_3 + 2HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	20,924	20,908
MgO	8,885	9,205
$2MoO_3$	62,195	—
2HO	7,996	8,226

Zur Bestimmung des Kalis wurde zuerst die Molybdänsäure, auf früher angegebene Weise abgeschieden, dann die Magnesia von Kali nach bekannter Methode getrennt.

Molybdänsaure Ammonmagnesia, $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$. Dieses, der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzte Salz, wurde auf dieselbe Weise dargestellt, nämlich durch Vermischen der Lösungen von $MgO,MoO_3 + 7HO$ und NH_4O,MoO_3 in entsprechendem Verhältniss, Abdampfen auf dem Wasserbade oder freiwilliges Verdampfen. Es kann auch erhalten werden durch Versetzen der Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$ mit Ammon, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrate und Krystallisirenlassen. Es tritt in grösseren Krystallen auf, als das Kalidoppelsalz und liefert auch leicht lose Krystalle; dieselben haben, dem Ansehen nach die gleiche Form mit denen der Kaliverbindung und sind wahrscheinlich damit isomorph.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, verliert bei schwachem Glühen das Wasser und das Ammon. Der Rückstand kann durch Behandlung mit Salzsäure und Aetzammoniak leicht in Lösung gebracht werden.

Zusammensetzung: $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$.

	Ber.		Gef.	
$2MoO_3$	68,628		—	
MgO	9,804		9,920	
NH_4O	12,745	21,568	12,575	21,503
2HO	8,823		—	

Die Zusammensetzung der eben beschriebenen Verbindungen beweist, dass dieselbe analog ist der jener Doppelsalze, welche die schwefelsaure und chromsaure Magnesia mit den entsprechenden Alkalisalzen bildet. Nur ist bei den ge-

wöhnlichen Schwefelsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein anderer, während die chromsaure Kali-Magnesia auch mit 2 Aeq. Wasser krystallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Aeq. Wasser sind aber auch von der Schwefelsäure bekannt, indem Marignac derlei Verbindungen, wie $KO,MnO,2SO_3 + 2HO$ und $KO,FeO,2SO_3 + 2HO$, dargestellt hat*). Diese entstehen aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern krystallisiren bei 40—60° mit jenem Wassergehalt aus ihrer Lösung.

Um weitere Belege für die Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure zu erhalten, versuchte ich, in jenen Doppelsalzen die Molybdänsäure theilweise durch Schwefelsäure oder Chromsäure zu substituiren, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Beim Kali-Magnesia-Doppelsalz gelang mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht, indem durch Zusammenbringen von Lösungen äquivalenter Mengen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali, beide Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse entsprechend, getrennt krystallisirten. Beim Vermischen der Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und freiwilliges Verdunsten oder Abdampfen bis zur Krystallisation, erhielt ich ein Salz in bestimmbaren, gleichartigen, ziemlich grossen Krystallen, die schön ausgebildet sind und Molybdänsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon enthalten. Die Zusammensetzung derselben ist jedoch durchaus nicht analog jener der oben beschriebenen Doppelsalze, sondern scheint, nach den bisher erhaltenen analytischen Resultaten zu schliessen, eine ganz eigenthümliche zu sein. Diese interessanten Krystalle sind dieselben, welche ich bereits einmal erwähnte bei der Beschreibung der von mir befolgten Methode der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon aus Gelbbleierz. Krystalle von ganz derselben Form erhielt ich, als ich bei dem analogen Versuche statt schwefelsaurem Ammon, chromsaures Ammon anwendete. Das Nähere über diese Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

---

*) Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, p. 381 u. 397.

Ich habe oben angegeben, dass mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure im Kali-Magnesiadoppelsalz nicht gelang; dagegen habe ich einen Erfolg aufzuweisen mit der Chromsäure; ich erhielt folgendes Salz:

$$\left.\begin{matrix} MgO \\ KO \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} MoO_3 \\ CrO_3 \end{matrix}\right\} + 2HO.$$

Es ist als molybdänsaure Kali-Magnesia zu betrachten, worin die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure vertreten ist. Ich erhielt dasselbe durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von einfach molybdänsaurer Magnesia und einfach chromsaurem Kali und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder Abdampfen auf dem Wasserbade. Die Krystalle sind auch sehr klein, unter dem Mikroskope betrachtet, alle gleichartig und scheinen dieselbe Form zu besitzen, wie die der molybdänsauren Kali-Magnesia. Das Salz zeigt eine hellgelbe Farbe, ähnlich die des neutralen, chromsauren Kalis. In kaltem und heissem Wasser ist es leicht löslich. Bei mässigem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hellgelben Masse von krystallinischer Structur erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser vollkommen auf.

Die Chromsäure wurde bei der Analyse als Chromoxyd bestimmt, welches nach vorhergegangener Abscheidung der Molybdänsäure (durch Schwefelammonium und Salzsäure), durch Fällung mit kohlensaurem Baryt von Magnesia und Kali getrennt wurde.

Die Analyse gab die Zusammensetzung:

$$KO,MgO,MoO_3,CrO_3 + 2HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	22,953	22,522
MgO	9,746	9,791
MoO_3	34,115	—
CrO_3	24,415	24,786
2HO	8,771	8,766

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit den modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang zu bringen, muss man das Aequivalentgewicht des Molybdäns verdoppeln um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also Mo = 92 setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich die specifische Wärme dieses Metalls. Man begegnet in neuester Zeit vielfach der Annahme, dass das Radical Mo = 92 sechswerthig sei. Berücksichtigt man die, auf der Bildung ähnlicher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so lässt sich in der ersteren die Atomgruppe $\mathrm{Mo\Theta_2}$ als Säureradical annehmen, welches dann, wenn Mo sechswerthig ist, zweiwerthig wird. Den einfachsauren Salzen der Molybdänsäure würde dann ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molybdänsäure zu Grunde liegen, nämlich:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \mathrm{HH}\end{array}\right\}\Theta_2.$$

Die neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn allgemein M ein einwerthiges und M ein zweiwerthiges Metall bedeutet:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{M}}\overset{'}{\mathrm{M}}\end{array}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{''}{\mathrm{M}}\end{array}\right\}\Theta_2$$

z. B.

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{K}}\overset{'}{\mathrm{K}}\end{array}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{''}{\mathrm{Mg}}\end{array}\right\}\Theta_2$$

Die Doppelsalze:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{K}}\overset{'}{\mathrm{K}}\end{array}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{''}{\mathrm{Mg}}\end{array}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{c}2\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{K}}\overset{'}{\mathrm{K}}\\ \overset{'}{\mathrm{Mg}}\end{array}\right\}\Theta_4.$$

Jenes Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chromsäure enthält, könnte dann die Formel erhalten:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\mathrm{Mo\Theta_2}}\\ \overset{''}{\mathrm{\Theta r\Theta_2}}\\ \overset{'}{\mathrm{K}}\overset{'}{\mathrm{K}}\\ \overset{''}{\mathrm{Mg}}\end{array}\right\}\Theta_4.$$

Was nun die mehrfachsauren Salze anbelangt, so habe ich schon hier und da Andeutungen über die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle gemacht; ich will noch bemerken, dass in den zwei-, drei- oder vierfachsauren Salzen kein weiterer durch Metalle vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist, indem jene bei dem Versuche, mehr Basis hineinzubringen in mehrere verschiedene Salze zerfallen. Von den Salzen der Zusammensetzung $3MoO,7MoO_3 + nHO$ gilt dasselbe. In den achtfachsauren Salzen wäre wohl noch ein vertretbares Wasserstoffatom anzunehmen, da bei Behandlung mit einem Aequivalent Basis die vierfachsauren amorphen Salze daraus erhalten werden können. Kommt noch mehr Basis zur Anwendung, so zerfallen sie auch in verschiedene Salze.

Es lassen sich somit für die verschiedenen Reihen von sauren Salzen folgende Formeln aufstellen:

Für die zweifachsauren Salze:

$$\left.\begin{array}{r} 2\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{I}{M}\overset{I}{M} \end{array}\right\}\Theta_3.$$

Für die dreifachsauren:

$$\left.\begin{array}{r} 3\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{I}{M}\overset{I}{M} \end{array}\right\}\Theta_4.$$

Für die vierfachsauren:

$$\left.\begin{array}{r} 4\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{I}{M}\overset{I}{M} \end{array}\right\}\Theta_5.$$

Für die achtfachsauren:

$$\left.\begin{array}{r} 4\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{I}{M}\overset{I}{H} \end{array}\right\}\Theta_5.$$

Für die Salze $3MoO,7MoO_3 + nHO$:

$$\left.\begin{array}{r} 7\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ 6\overset{I}{M} \end{array}\right\}\Theta_{10}.$$

Es wären hiernach, in ähnlicher Weise wie bei der Kieselsäure, mehrere Poly-Molybdänsäuren anzunehmen, denen bestimmte Anhydride entsprechen und zwar:

$$\left.\begin{array}{r} 2\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{array}\right\}\Theta_3, \quad \left.\begin{array}{r} 3\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{array}\right\}\Theta_4, \quad \left.\begin{array}{r} 4\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{array}\right\}\Theta_5, \quad \left.\begin{array}{r} 7\overset{II}{Mo}\Theta_2 \\ 6H \end{array}\right\}\Theta_{10}.$$

Von diesen würden sich dann die mehrfachsauren Salze als sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron-Doppelsalz beschrieben von der Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$. In Uebereinstimmung mit dem oben Angeführten, müsste man dafür die Formel aufstellen:

$\left.\begin{matrix}3\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ 2\overset{'}{K},4\overset{'}{Na}\end{matrix}\right\}\Theta_6$ und das Hydrat zu Grunde legen: $\left.\begin{matrix}3\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ 6H\end{matrix}\right\}\Theta_6$.

In diesem Falle sollten, was die Vertretung des Wasserstoffs durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Combinationen möglich sein. Damit steht jedoch im Widerspruch die auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angegebene Erscheinung, dass, wenn man das Verhältniss von Kali zum Natron umkehrt, und auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. Kali nimmt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur wieder jenes Doppelsalz, welches auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Natron enthält, entsteht, und nebenbei einfachmolybdänsaures Kali gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfachsauren Salze angegeben, dass darin bei verschiedenen Temperaturen fester gebundene Aequivalente Wasser zurückgehalten werden. Welche Rolle dieses Constitutionswasser darin spielt, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines anderen Atomgewichts des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel $Wo_2\Theta_5$ in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt auf den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und Molybdänsäure auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl, bei Beachtung der deutlich erkennbaren Analogie dieser Säure mit der Chromsäure und Schwefelsäure entschieden unzulässig erscheinen. Bei der grossen Aehnlichkeit beider Säuren, was ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre es eher angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie für die Molybdänsäure, nämlich $Wo\Theta_3$ anzunehmen. Ueberhaupt hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man alle ihre Salze berücksichtigt an Einfachheit vor der anderen gewiss nichts voraus.

Ich bemerke noch, dass es mir gelungen ist, mehrere, bisher unbekannte, mit den Verbindungen der Molybdänsäure analog zusammengesetzte Verbindungen der Wolframsäure darzustellen, worüber ich das Nähere in einer demnächst erscheinenden Abhandlung mittheilen werde.

LXX.

Notizen.

1) Ueber Pseudocumol.

Um die Frage über Identität und Verschiedenheit des Tribrommesitylens und Trinitromesitylens gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Pseudocumols zu entscheiden, suchte R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 11) die letzteren darzustellen.

Dabei gelangte er zu dem Resultat, dass das zwischen 165—167° siedende Destillat des Steinkohlenöls keineswegs, wie man nach Beilstein's Angaben glauben sollte, aus Pseudocumol besteht, im Gegentheil bisweilen gar keins und manchmal sehr wenig, höchstens 10 p.C. enthält. Man kann sich über die Anwesenheit des Pseudocumols nur dadurch vergewissern, dass man die charakteristische krystallisirte Monobromverbindung darstellt. Denn in die Verbindung mit Schwefelsäure gehen auch andere Kohlenwasserstoffe von jenem Siedepunkt ein und deren Sulfosäure giebt bei der Destillation kein Pseudocumol. Es scheint daher am besten, das reine Pseudocumol aus dessen Monobromverbindung oder durch Synthese zu bereiten.

Einstweilen beschreibt der Vf. zwei authentische Substitutionsproducte des Pseudocumols, welche von den correspondirenden Mesitylenverbindungen wesentlich verschieden sind.

Binitropseudocumol, $\text{C}_8H_9(NO_2)_2Br$, durch Lösen des Brompseudocumols in rauchender Salpetersäure bereitet. Aus siedendem Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, scheidet es sich meist als krystallinisches farbloses Pulver ab, selten in grösseren Nadeln. Schmelzpunkt 214—215°.

Bibrompseudocumol, $C_9H_{10}Br_2$. Durch Behandeln der Monobromverbindung mit 1 Aeq. Brom, Waschen der halbflüssigen Masse mit Natronlauge und Krystallisiren aus Weingeist, erhält man zuerst ziemlich viel der Tribromverbindung, hierauf beim Verdunsten der Mutterlauge eine flüssige Verbindung, welche höchst wahrscheinlich das Bibrompseudocumol ist.

---

2) Bildung des Silbersuperoxyds.

Wenn man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 263) schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch einige Bunsen'sche Elemente elektrolysirt und dabei als positiven Pol eine Silberplatte anwendet, so bedeckt sich diese sofort mit amorphem schwarzen Silbersuperoxyd. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch das am genannten Pol frei werdende Ozon entsteht, denn wenn an Stelle der Silberelektrode eine von Platin genommen wurde, so merkte man starken Ozongeruch. Dasselbe Verhalten zeigt das Silber, wenn es als positive Elektrode für die Zersetzung von schwefelsaurem Natron dient. Ganz anders aber in salpetersaurem Kali; dann entsteht kein Superoxyd, sondern Silberoxyd, welches als hellbrauner Schlamm die Flüssigkeit erfüllt.

In einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz belegt sich das Silber mit weissem Ferrocyansilber und in einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit röthlich schwarzem krystallinischen Silberchromat, ganz frei von Superoxyd.

Diese Beobachtungen gaben dem Vf. Anlass, das Verhalten noch anderer Metalle unter ähnlichen Umständen zu prüfen und dabei stellten sich folgende Ergebnisse heraus (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 375).

Palladium, als positive Elektrode zweier Bunsen'schen Elemente in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, lief bunt an, später wurde die Oberfläche schwarz. Höchst wahrscheinlich PdO_2, denn es entwickelt mit Salzsäure Chlor, mit Oxalsäure Kohlensäure.

Blei giebt sofort Superoxyd, *Thallium* schwarzes Oxyd.

Osmium (poröses) geht in Osmiumsäure über. Wenn

statt der Säure Natronlauge angewendet wird, so nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und auf dem negativen Leiter schlägt sich Metall nieder. Salpetersäure entfärbt die Lösung unter Freiwerden von Osmiumsäure.

Ruthenium als Pulver verhält sich in Natronlauge ebenso. Die orangegelbe Lösung wird durch Salpetersäure schwarz gefällt und es riecht nach Ruthensäure.

Osmium-Iridium unter Natronlauge mit dem positiven Platinpol in Verbindung, wird sogleich zersetzt. Die orangegelbe Lösung wird schwarz gefärbt, zum Beweis, dass sie auch Ruthensäure enthält. Wenn man den in der Natronlauge ungelöst bleibenden Theil des Osm-Irids mit Königswasser behandelt, entsteht eine grüne, beim Erhitzen rothgelbe Lösung und aus dieser fällt Salmiak schwarzes Iridiumdoppelsalz.

---

3) Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd

galt bis jetzt als in festem Zustande nicht darstellbar. Jüngst ist es aber E. Divers gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten (Phil. Mag. [4] 36, No. 241, p. 125).

Wenn man käufliches kohlensaures Ammoniak mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so löst sich ein Theil und ein anderer hinterbleibt als Skelett in Gestalt einer mehligen halbkrystallinischen Masse; diese ist das neutrale Carbonat. Digerirt man es einige Tage in geschlossenem Gefäss mit der Ammoniakflüssigkeit und leitet unter äusserlicher Abkühlung noch einmal Ammoniakgas ein, so löst sich alles auf. Setzt man nun mehr käufliches Sesquicarbonat hinzu und erwärmt ein wenig, so löst sich letzteres auch auf und die klare Lösung wird beim Abkühlen mit ährenförmiger Krystallisation angefüllt, welche durchsichtig ist und kaum zu erkennen, durch die ganze Flüssigkeit vertheilt und dem Kieselfluorkalium ähnlich. Durch Schütteln des Gefässes lässt sich die Krystallmasse zusammenhäufen. Entfernt man sie aus der Mutterlauge und presst sie aus, so gewinnt man sie bei einiger Schnelligkeit in weichen Massen kleiner seidenglänzender Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und in etwa 70 Volumen Weingeist lösen, aber überaus schnell

an der Luft sich zersetzen. Dabei verlieren sie ihren Glanz, entwickeln viel Ammoniak und werden anfangs feucht (indem sie Wasser abgeben), bald aber, namentlich nochmals abgepresst, zerfallen sie zu weissem Pulver des sauren Carbonats. Auch in verschlossenen Gefässen werden sie feucht.

Auch durch Behandeln einer Lösung des Sesquicarbonats mit Ammoniakgas kann man unter Abkühlung das neutrale Salz sich abscheiden lassen.

Im geschlossenen Rohr gelinde erhitzt, schmelzen die Krystalle und geben ein halbkrystallinisches feuchtes Sublimat. Die geschmolzene Masse erstarrt allmählich zu Prismen.

Behufs der Analyse traf der Vf. besondere Vorkehrungen, um das Salz möglichst schnell abzupressen und den glänzenden Kuchen in die Wägröhren zu schaffen. Die Ermittelung des Ammoniaks geschah durch Einfallenlassen in einen Ueberschuss titrirter Schwefelsäure und Rücktitrirung mit Soda, die der Kohlensäure durch Zersetzen mittelst Salzsäure und Wägen der Kohlensäure in einem Rohr mit Natronkalk.

Die Analysen ergaben

Kohlensäure .	37,43	38,44	39,84	38,15	39,15
Ammoniak .	28,59	—	28,21	27,85	26,50

Die Formel für $\dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}$ oder $C(NH_4)_2O_3 . H_2O$ verlangt

Kohlensäure	38,60
Ammoniak	29,82
Wasser	31,58

---

4) Bromsubstitute des Toluols.

Die Angaben Cannizzaro's, dass durch Einwirkung von Brom auf Toluol kein von Benzylbromid freies Bromtoluol zu erhalten sei, erklärt Fittig für unrichtig, da er in grossen Mengen dasselbe dargestellt habe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 39).

Es muss nur bei der Bereitung das Toluol gut kühl gehalten werden und diese Vorsichtsmassregel scheint Cannizzaro nicht inne gehalten zu haben. Ferner erstarrt das bei 178—181° überdestillirte Bromtoluol, auch ohne fractionirter Destillation wiederholt unterworfen zu sein, vollständig in Frostmischung.

Wenn Bromtoluol lange Zeit mit Brom in Berührung bleibt, so wird allmählich noch 1 At. H substituirt und auch nur unvollständig, denn es bleibt viel monobromirtes Toluol unverändert. Das entstandene *Dibromtoluol,* $Ꞓ_7H_6Br_2$, krystallisirt aus Weingeist in langen farblosen Nadeln von 107 bis 108° Schmelzpunkt und 245° Siedepunkt, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht sich lösen und durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen werden. Aus letzterer Thatsache folgt, dass die 2 At. Br 2H des Benzolrestes substituiren $= Ꞓ_6H_3Br_2 . ꞒH_3$.

Tribromtoluol konnte bei gewöhnlicher Temperatur nicht gewonnen werden.

Es scheint mit Zunahme der Methylatome, die mit dem Benzolrest zu Kohlenwasserstoffen copulirt sind, die Leichtigkeit der Bromirung der letzteren zuzunehmen. Während das Benzol nur sehr langsam 1 At. Br aufnimmt, geht das Toluol ziemlich schnell in Monobromtoluol über, aber träge in Dibromtoluol; dagegen verbindet sich das Xylol schnell mit Brom zu Dibromxylol und die dreifach methylirten Kohlenwasserstoffe, Mesitylen und Pseudocumol, nehmen mit grösster Leichtigkeit 3Br auf.

Berichtigungen.

Bd. **105**	S. 155	Z. 31	lies C_{10}*)	**120**
		„ 32	„ H_{16}	**16**
		„ 33	„	**138**
		„ 37	„ $C_{10}H_{16}$	**oder C_5H_8.**
	„ 157	„ 2 v. u.	C_5H_8,	$C_{10}H_{16}$.
	„ 158	„ 3 v. o.	$C_{10}H_{16}$.	

Die Formeln sind entnommen der Abhandlung: Scheikundig onderzoek omtrent de aetherische olie en de vergiftige stof van den wortel van Cicuta virosa. Groningen. Wolters. 1868.

*) C = 12.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1868.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND CIII—CV.

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 1.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 2.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Mechanische Theorie der chemischen Affinität

und die neuere Chemie.

Von

Friedrich Mohr,

Dr. der Philosophie und Medicin, a. ö. Professor der Pharmacie an der Universität Bonn, Medicinalrath und Assessor Pharmaciae beim Rheinischen Medicinal-Collegium zu Coblenz, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften correspondirendes Mitglied, der pharmaceutischen Gesellschaften zu Erlangen, Wien, Antwerpen, London, Brüssel, St. Petersburg, der Pollichia, der naturforschenden Gesellschaften und Gewerbevereine zu Embden, Mainz, Aachen, Frankfurt a. M., Lahr, Darmstadt, Hamburg etc. correspondirendes und Ehrenmitglied, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

So eben erschien das Januarheft der neuen Zeitschrift:

Der Naturforscher.

Wochenblatt zur Verbreitung der Fortschritte in den Naturwissenschaften.

Für Gebildete aller Berufsklassen.

4. Preis 10 Sgr.

Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung in Berlin.

Ein monatliches Verzeichniss der in Deutschland und im Auslande auf den Gebieten der

Physik, Chemie u. s. w.

erschienenen literarischen Neuigkeiten bietet die

Polytechnische Bibliothek.

Monatlich 1 Bogen von 24 Seiten. — Preis jährlich 1 Thlr.

Bestellungen auf die Polytechnische Bibliothek für 1868 werden von allen Buchhandlungen und Postanstalten angenommen.

Soeben ist erschienen:

Ueber Schlämmanalyse

und einen

neuen Schlämmapparat.

Mit Tabellen. — Von **Dr. E. Schöne.** — Preis $12^1/_2$ Sgr.
(Verlag von **Heinr. Müller** in Berlin.)

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 3.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.
1868. № 4.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 5.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

In der C. H. Beck'schen Buchhandlung in Nördlingen ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Anleitung

zur

chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen

auf ihre organischen Bestandtheile.

Von

Dr. G. C. Wittstein.

$22\frac{3}{4}$ Bog. 8. br. 2 Thlr. oder 3 fl. 27 kr.

Dieses neue Werk des tüchtigen und bewährten Chemikers kommt einem wirklich bestehenden Bedürfnisse entgegen, da eine praktische Anleitung zur phytochemischen Analyse längst vermißt wird. Chemiker jeder Art, Aerzte, Apotheker, sowie technische Lehranstalten werden hiermit auf dieses höchst praktisch angelegte Buch aufmerksam gemacht; es wird nirgends fehlen dürfen, wo man sich mit der organischen Analyse befaßt.

In **Ferdinand Dümmler's Verlagsbuchhandlung** (Harrwitz & Gossmann) in Berlin erscheinen seit Anfang d. J.:

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin.

Preis des Jahrgangs von 20 Nummern 2 Thlr.

Die bisher erschienenen Nummern enthalten Arbeiten von den Herren *A. Baeyer, A. Eller, C. Friedel, L. Glutz, Carl Gräbe, W. Grüne, H. Grüneberg, L. Hermann, A. W. Hofmann, A. Ladenburg, C. Liebermann, O. Liebreich, S. Marasse, C. A. Martius, A. Mitscherlich, A. Oppenheim, C. Rammelsberg, Ad. Remelé, C. Scheibler, R. Schmidt, Hermann Vogel, W. Weyl.*

Die Berichte erscheinen in halbmonatlichen Lieferungen mit Ausnahme der Monate August und September und enthalten 1) Berichte über die in den Sitzungen gehaltenen Vorträge, 2) Mittheilungen sowohl von Mitgliedern als von Nichtmitgliedern der Gesellschaft. Die Nummern 1—3 vermag jede solide Buchhandlung zur Ansicht vorzulegen.

TAFELN

zur

qualitativen chemischen Analyse

von

Dr. W. Hampe,

Docent der Chemie und chemischen Technologie an der Königl. Bergakademie zu Clausthal.

12 Tabellen. In Carton. 24 Sgr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 6.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 8.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 9.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1868. № 10.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther*, beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 2 Ngr.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Von den

Annalen der Physik und Chemie,

herausgegeben zu Berlin von Prof. Dr. **J. C. Poggendorff**, welche mit den von **Gren** und **Gilbert** herausgegebenen Zeitschriften eine seit 1790 bestehende ununterbrochene Reihenfolge bilden, erscheinen im Laufe des Jahres zwölf monatliche Hefte, bei der von 1846 an **vergrösserten Druckeinrichtung** durchschnittlich zwischen **neun und zehn Bogen** stark und mit Kupfer- oder Steindrucktafeln und Holzschnitten ausgestattet. Je vier solcher Hefte machen einen Band aus.

Preis eines Jahrgangs: 9 Thlr. 10 Sgr. preuss. Courant; eines Bandes: 3 Thlr. 15 Sgr.; eines einzelnen Heftes: 27 Sgr.

Im Falle überreichlichen Materials für die Annalen erscheinen mitunter zwanglose **Ergänzungsbände** oder **Supplementhefte**, welche nach Maassgabe ihres Umfanges besonders berechnet werden. Es wird Rücksicht darauf genommen, ihnen einen thunlichst in sich selbst abgeschlossenen Inhalt zu verleihen, damit den Abonnenten deren Anschaffung freigestellt bleibe.

Von Zeit zu Zeit werden den Jahrgängen kürzere Uebersichten des Inhalts beigegeben, nach Abschluss längerer Reihen ausführliche **Namen- und Sach-Register** hergestellt.

Bisher sind erschienen:

Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 8 Bde. 1790—94.
Neues Journal der Physik. Herausg. von F. A. C. Gren. 4 Bde. 1795—98.
— — *Register* zu beiden vorstehenden. Mit Anmerkungen von Karsten. 1800.
Annalen der Physik. Herausg. von L. W. Gilbert. Jahrg. 1799—1808. 1r—30r Bd.
— — Jahrg. 1809—1818. 31r—60r Bd. oder der neuen Folge 1r—30r Bd.
— — Jahrg. 1819—1824, 4s Heft. 61r—76r Bd. Auch unter dem Titel: *Annalen der Physik und physikalischen Chemie*. 1r—16r Bd.
— — Vollständiges und systematisch geordnetes *Sach- und Namen-Register* zu den 76 Bänden der von Gilbert vom Jahre 1799—1824 herausgegebenen *Annalen der Physik und physikalischen Chemie*. Von Dr. Müller. 1826.
Annalen der Physik und Chemie. Herausg. zu Berlin von J. C. Poggendorff. Jahrg. 1824 5s—12s Heft oder 1r und 2r Bd. (der ganzen Folge 77r und 78r Bd.)
— — Jahrg. 1825 und 1826 oder 3r—8r Bd. (der ganzen Folge 79r—84r Bd.)
— — Jahrg. 1827—1833 oder 9r—29r Bd. (der ganzen Folge 85r—105r Bd.) Nach erweitertem Plane.
— — 30r Bd. (der ganzen Folge 106r Bd.) *Ergänzungsband*. Mit Register über die Bände 1—30 dieser Zeitschrift. gr. 8. 1836.
— — Jahrg. 1834—1840 oder 31r—51r Bd. Zweite Reihe, 1r—21r Bd. (der ganzen Folge 107r—127r Bd.)
— — *Ergänzungsband I*. 1842.
— — Jahrg. 1841—1843 oder 52r—60r Bd. Zweite Reihe, 22r—30r Bd. (der ganzen Folge 128r—136r Bd.)
— — *Namen- und Sach-Register* zu den Bdn. 1—60 und Ergänzungs-Band I. Bearbeitet von W. Barentin. 1845.
— — Jahrg. 1844—1847 oder 61r—72r Bd. Dritte Reihe, 1r—12r Bd. (der ganzen Folge 137r—148r Bd.)
— — *Ergänzungsband II*. 1848.
— — Jahrg. 1848—1852 oder 73r—87r Bd. Dritte Reihe, 13r—27r Bd. (der ganzen Folge 149r—163r Bd.)
— — *Ergänzungsband III*. 1853.
— — Jahrg. 1853 oder 88r—90r Bd. Dritte Reihe, 28r—30r Bd. (der ganzen Folge 164r—166r Bd.
— — *Ergänzungsband IV*. 1854.
— — *Namen- und Sach-Register* zu den Bdn. 61—90 und den Ergänzungs-Bdn. II—IV. Bearbeitet von W. Barentin. 1854.
— — Jahrg. 1854—1863 oder 91r—120r Bd. Vierte Reihe, 1r—30r Bd. (der ganzen Folge 167r—196r Bd.)
— — *Namen- und Sach-Register* zu den Bdn. 91—120. Bearbeitet von W. Barentin. 1865.
— — Jahrg. 1864—1867 oder 121r—132r Bd. Fünfte Reihe, 1r—12r Bd. (der ganzen Folge 197r—208r Bd.)

5.
ge

c

Verantwortliche Redaktion: Prof. O. L. Erdmann in Leipzig. — Druck von Fischer & Wittig in L.